

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 274 828 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.12.2004 Patentblatt 2004/49

(51) Int Cl.7: **C11D 11/00**, C11D 1/66,
C11D 3/20, C11D 17/06

(21) Anmeldenummer: **01940314.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/004084

(22) Anmeldetag: **10.04.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/081529 (01.11.2001 Gazette 2001/44)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELGRANULATEN

METHOD FOR THE PRODUCTION OF DETERGENT GRANULES

PROCEDE DE PRODUCTION DE GRANULES DE LESSIVE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **19.04.2000 DE 10019405**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.2003 Patentblatt 2003/03

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

(72) Erfinder:
• **ESKUCHEN, Rainer
40764 Langenfeld (DE)**
• **GUTSCHE, Bernhard
40724 Hilden (DE)**

- **WEUTHEN, Manfred
40764 Langenfeld (DE)**
- **KISCHKEL, Ditmar
440789 Monheim (DE)**
- **MICHEL, Tycho
40764 Langenfeld (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-93/22917 WO-A-95/22595
WO-A-97/03165 WO-A-97/10324
DE-A- 4 325 308 US-A- 5 866 530**

- **"VERDICKUNGSMITTEL FÜR
ALKYLGLUCOSIDHALTIGE
TENSIDFORMULIERUNGEN" März 1997
(1997-03), RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH
MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, NR.
39549, PAGE(S) 189-190 XP000698580 ISSN:
0374-4353 das ganze Dokument**

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 1 274 828 B1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Waschmittel und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von festen, wasserfreien Waschmittelgranulaten auf Basis von Zuckertensiden.

Stand der Technik

[0002] Alkyloligoglucoside stellen wichtige Waschmitteltenside dar, da sie als nichtionische Verbindungen mit einer Vielzahl von weiteren Inhaltsstoffen kompatibel sind, jedoch ein Schaum- und Reinigungsvermögen zeigen, welches viel mehr dem von anionischen Tensiden gleicht. Zu ihrer Herstellung geht man von Glucose und Fettalkohol aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren acetalisiert werden. Zur Verlagerung des Reaktionsgleichgewichtes wird der Fettalkohol in der Regel in erheblichem Überschuß eingesetzt, was zur Folge hat, dass die resultierenden Glucoside anschließend mit hohem technischen Aufwand von nicht umgesetztem Alkohol befreit werden müssen, ehe sie dann als wäßrige Pasten in den Handel gelangen. Für die Herstellung von festen Waschmittel, vor allem von Extrudaten, Scherpulvern und seit neustem auch für Tabletten, werden Alkyloligoglucoside jedoch zunehmend in festen Angebotsformen gewünscht.

[0003] Gegenstand der internationalen Patentanmeldung **WO 97/03165** (Henkel) ist ein Verfahren, bei dem man wäßrige Alkyloligoglucosidpasten in der Wirbelschicht trocknet. Aus der **WO 97/10324** (Henkel) ist ein ähnliches Verfahren bekannt, bei dem die Trocknung und gleichzeitige Granulierung in einem VRV-Trockner vorgenommen wird. Der Stand der Technik geht damit von wäßrigen Pasten aus, d.h. die einschlägigen Verfahren setzen an einem Punkt ein, bis zu dem schon erheblicher Aufwand zur Abtrennung des nicht umgesetzten Fettalkohols betrieben worden ist; dementsprechend sind die Produkte in der Herstellung sehr teuer. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat demnach darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Waschmittelgranulaten mit einem hohen Gehalt an Alk(en)yl-oligoglykosiden zur Verfügung zu stellen, welches frei von den geschilderten Nachteilen ist, d.h. an einem möglichst frühen Punkt der Herstellung der Glykoside anknüpft und so den technischen Aufwand und die Herstellkosten für die Granulate minimiert.

Beschreibung der Erfindung

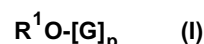
[0004] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Waschmittelgranulaten, bei dem man technische Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Fettalkoholen auf einen Restfettalkoholgehalt von maximal 30 Gew.-% re-

duziert, und die resultierende Schmelze in einem Mischer oder Extruder mit Waschmittelzusatzstoffen vermischt.

[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich stabile, rieselfähige und wasserfreie Granulate mit hohem Gehalt an Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden für den Einsatz im Waschmittelsektor auf einfache und kostengünstige Weise erhalten lassen, indem man die technischen Ausgangsgemische aus der Acetalisierung partiell bis unter eine kritische Grenze von 30 Gew.-% von Fettalkohol befreit und diese Zwischenprodukte dann in einfacher Weise mit Waschmittelzusatzstoffen, wie beispielsweise Buildern oder Sprengmitteln vermischt. Die im Granulat enthaltene Menge Fettalkohol beeinträchtigt weder die Stabilität des Granulats noch erweist sie sich in den Endformulierungen als nachteilig. Es konnte sogar beobachtet werden, dass der Fettalkoholgehalt sich vorteilhaft auf die Rieselfähigkeit der Granulate sowie deren Tendenz zur Wasseraufnahme auswirkt.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0006] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



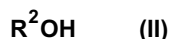
[0007] in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen.

[0008] Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

[0009] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettalkohole

[0010] Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (II) zu verstehen,



[0011] in der R^2 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

[0012] Obschon es natürlich möglich ist, entsprechende Vorprodukte durch Vermischen von Alkyloligoglucosiden und Fettalkoholen herzustellen - in diesem Fall könnten Produkte mit unterschiedlichen Al-

kylresten hergestellt werden - ist es im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens selbstverständlich bevorzugt, technische Synthesegemische einzusetzen, d.h. die beiden Reste R^1 im Glucosid und R^2 im Fettalkohol sind dann identisch. Üblicherweise werden solche technischen Gemische eingesetzt, welche die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Fettalkohole im Gewichtsverhältnis 50 : 50 bis 10 : 90, vorzugsweise 40 : 60 bis 20 : 80 und insbesondere 35 : 65 bis 40 : 70 enthalten.

Abreicherung

[0013] Da der Fettalkohol nichts zum Waschergebnis beiträgt ist es aus ökonomischen Gründen wünschenswert, seinen Gehalt möglichst niedrig zu halten. Ein sehr niedriger Fettalkoholgehalt bedeutet jedoch einen hohen Energieeinsatz für die Verdampfung, was das Verfahren dann auf der anderen Seite ökonomisch belasten würde. Des weiteren muß man berücksichtigen, dass die Glykoside temperaturempfindlich sind, also eine schonende und damit technisch aufwendige Abtrennung erforderlich wäre. Umgekehrt bietet somit ein höherer Fettalkoholgehalt einen gewissen ökonomischen Vorteil, da man die Abtrennung mit geringerem Aufwand betreiben kann. Dieser Parameter wird jedoch dadurch wieder begrenzt, dass die meisten Waschmittelrezepturen Tensidgranulate mit einem Fettalkoholgehalt oberhalb von 30 Gew.-% nicht tolerieren; höhere Alkoholgehalte destabilisieren zudem das Granulat. Aus diesem Grunde stellt die Abreicherung des Fettalkohols aus den technischen Gemischen stets einen Kompromiß zwischen den genannten Parametern dar.

Die eigentliche Abreicherung ist aus technischer Sicht weniger kritisch, d.h. unter Berücksichtigung der bekannt geringen Temperaturbelastbarkeit von Zuckertenstiden (Gefahr der Karamelisierung) kommen alle Verdampfertypen in Betracht, die diesem Umstand Rechnung tragen, vorzugsweise jedoch Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Kurzwegverdampfer sowie - falls erforderlich - beliebige Kombinationen dieser Bauteile. Die Abreicherung kann dann in an sich bekannter Weise beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 160 °C und verminderten Drücken von 0,1 bis 10 mbar erfolgen.

Waschmittelzusatzstoffe

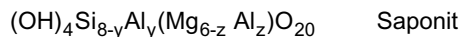
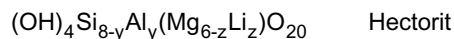
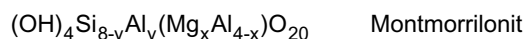
[0014] Zur Herstellung der Waschmittelgranulate werden die abgereicherten Glykosid-Fettalkohol-Gemische unmittelbar nach Verlassen des Verdampfers, d.h. noch in geschmolzenem Zustand mit typischen Waschmittelzusatzstoffen versetzt, bei denen es sich beispielsweise um Builder, Co-Builders, öl- und fettlösende Substanzen, Bleichmittel, Bleichmittelaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Polymere, Entschäumer, Sprengmittel, Duftstoffe und/oder anorganische Salze handeln

kann.

Builder

[0015] Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX[®] (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0016] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilicate Na₂Si₂O₅·yH₂O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** 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



mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ 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 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[0017] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na₂O : SiO₂ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über Trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Grad-einheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsem aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und über trocknete röntgenamorphe Silicate.

[0018] 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 Orthophospha-

te, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphate.

Co-Builder

[0019] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die als Co-Builder in Frage kommen, 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 beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0020] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB **9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP 0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C₆ des Saccharidrings

oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0021] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften **US 4,524,009**, **US 4,639,325**, in der europäischen Patentanmeldung **EP 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%. Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

[0022] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). 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 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wässrige Lösungen bevorzugt sind. Granuläre Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/ Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0023] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Öl- und fettlösende Stoffe

[0024] Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Bleichmittel und Bleichaktivatoren

[0025] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurige Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperezalainsäure, Phthalimidoperoxysäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0026] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl-

oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NO-BS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucan-olacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19616770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyl-lactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19605688 A1** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Man-

gan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, können ebenfalls eingesetzt werden.

Enzyme und Enzymstabilisatoren

[0027] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fettoder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergraunungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können an Trägerstoffen ad-

sorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

[0028] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen 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. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. 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 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Vergraungsinhibitoren

[0029] Vergraungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Optische Aufheller

[0030] Die Granulate 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-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet

werden.

Polymere

[0031] Als schmutzabweisende 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).

Entschäumer

[0032] Als Entschäumer können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als "wachsartig" werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

[0033] Geeignete Paraffinwachse stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" **87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei

Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Zu den Weichwachsen, die einen Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50 °C aufweisen, zählen vorzugsweise der Gruppe der Petrolate und deren Hydrierprodukte. Sie setzen sich aus mikrokristallinen Paraffinen und bis zu 70 Gew.-% Öl zusammen, besitzen eine salbenartige bis plastisch feste Konsistenz und stellen bitumenfreie Rückstände aus der Erdölverarbeitung dar. Besonders bevorzugt sind Destillationsrückstände (Petrolatumstock) bestimmter paraffinbasischer und gemischtbasischer Rohöle, die zu Vaseline weiterverarbeitet werden. Vorzugsweise handelt es sich weiterhin um aus Destillationsrückständen paraffin- und gemischtbasischer Rohöle und Zylinderödestillate mittels Lösungsmittel abgeschiedene bitumenfreie, öltartige bis feste Kohlenwasserstoffe. Sie sind von halbfester, zügiger, klebriger bis plastisch-fester Konsistenz und besitzen Schmelzpunkte zwischen 50 und 70 °C. Diese Petrolate stellen die wichtigste Ausgangsbasis für die Herstellung von Mikrowachsen dar. Weiterhin geeignet sind die aus hochviskosen, paraffinhaltigen Schmierödestillaten bei der Entparaffinierung abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffen mit Schmelzpunkten zwischen 63 und 79 °C. Bei diesen Petrolaten handelt es sich um Gemische aus mikrokristallinen Wachsen und hochschmelzenden n-Paraffinen. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, dass auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse

handeln.

[0034] Geeignete Bisamide als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoylethylendiamin, Bispalmitoylethylendiamin, Bisstearoylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

[0035] Geeignete Carbonsäureester als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentaerythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht, und Camaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

[0036] Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure

und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen. In gleicher Weise können die entsprechenden Fettalkohole gleicher C-Kettenlänge eingesetzt werden.

[0037] Weiterhin können zusätzlich Dialkylether als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0038] Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Eruksäure hergestellt werden.

[0039] Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäurepolyethylenglykolester, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0040] Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilicate, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilicaten handelt es sich vor-

zugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silicate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Aluminosilicaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilicaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silicate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipe-mat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilicaten, insbesondere Natriumsilicat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

[0041] Geeignete Silicone sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane und insbesondere Polydimethylsiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosiloxane weisen eine nahezu lineare Kette auf und weisen einen Oligomerisierungsgrad von 40 bis

1500 auf. Beispiele für geeignete Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl. Weiterhin geeignet sind amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. In der Regel enthalten die Silicone im allgemeinen und die Polydiorganosiloxane im besonderen feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind im Sinne der vorliegenden Erfindung kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C (Spindel 1, 10 Upm) im Bereich von 5000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Vorzugsweise werden die Silicone in Form ihrer wässrigen Emulsionen eingesetzt. In der Regel gibt man das Silicon zu vorgelegtem Wasser unter Rühren. Falls gewünscht kann man zur Erhöhung der Viskosität der wässrigen Siliconemulsionen Verdickungsmittel, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, zugeben. Diese können anorganischer und/oder organischer Natur sein, besonders bevorzugt werden nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose, Ethylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxybutylcellulose sowie anionische Carboxycellulose-Typen wie das Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (Abkürzung CMC). Insbesondere geeignete Verdicker sind Mischungen von CMC zu nicht-ionischen Celluloseethern im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere 75 : 25 bis 60 : 40. In der Regel und besonders bei Zugabe der beschriebenen Verdickermischungen empfehlen sich Einsatzkonzentrationen von circa 0,5 bis 10, insbesondere von 2,0 bis 6 Gew.-% - berechnet als Verdickermischung und bezogen auf wässrige Siliconemulsion. Die Gehalt an Siliconen der beschriebenen Art in den wässrigen Emulsionen liegt vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% - berechnet als Silicone und bezogen auf wässrige Siliconemulsion. Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung erhalten die wässrigen Siliconlösungen als Verdicker Stärke, die aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Die Stärke ist vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis zu 50 Gew.-% - bezogen auf Silicon-Emulsion - enthalten und insbesondere in Mischung mit den schon beschriebenen Verdickermischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und einem nichtionischen Celluloseether in den schon genannten Mengen. Zur Herstellung der wässrigen Siliconemulsionen geht man zweckmäßigerweise so vor, dass man die gegebenenfalls vorhandenen Verdickungsmittel in Wasser vorquellen läßt, bevor die Zugabe der Silicone erfolgt. Das Einarbeiten der Silicone erfolgt zweckmäßigerweise mit

Hilfe wirksamer Rühr- und Mischungsrichtungen.

Sprengmittel

[0042] Die Granulate können des weiteren Spreng- oder Desintegrationsmittel enthalten. Hierunter sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in **J.Pharm.Sci. 61 (1972), Römpf Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440** sowie und **Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184)**. Diese Stoffe vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie gegebenenfalls quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Caseinderivate. Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxylgruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulosederivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulosederivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Sprengmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis

oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 μ m aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 μ m kompaktierbar sind. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, wie z.B. Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyacrylate, Polyethylenglycole sind beispielsweise den Druckschriften **WO 98/40462** (Rettenmaier), **WO 98/55583** und **WO 98/55590** (Unilever) und **WO 98/40463, DE 19709991** und **DE 19710254** (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen.

Duftstoffe

[0043] 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, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, 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, Neroliöl, Orangeschalenöl und Sandelholzöl. Die Duftstoffe können di-

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

Anorganische Salze

[0044] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Granulate sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silicate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt.

Vermischung

[0045] Die Vermischung der abgereicherten Glykosid/Fettalkoholschmelzen mit den weiteren Waschmittelinhaltsstoffen kann in an sich bekannter Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Hierzu eignen sich beispielsweise Bauteile vom Typ Dreis-Konti-Ring-Schichtmischer K-TT, Hosokawa Turbulizer, Schugi-Flexomix, Schugi Extrud-O-Mix oder Eirisch-Mischer. Vorzugsweise gelangen jedoch Lödige-Mischer, z.B. vom Typ CB oder FKM, oder VRV-Trockner vom Typ Flash-Dryer zum Einsatz. Bei der Vermischung in einem der genannten Mischern wird in der Regel der Zusatzstoff vorgelegt und die Schmelze aufgesprüht, während man beim Flash-Dryer, der über drei unabhängig voneinander beheizbare Zonen verfügt, die Schmelze einträgt und dann kontinuierlich über einen Feststoffdosierer mit dem Zusatzstoff beaufschlagt. Dabei wird man die Zusatzstoffe in der Regel mit einer solchen Menge eindosieren, dass Granulate entstehen, welche 30 bis 60 Gew.-% und vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-% Alkyl- oder Alkenyloligoglykoside entstehen.

Beispiele

[0046]

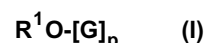
Beispiel 1. Aus einem technischen $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -Kosalkyloligoglucosidgemisch mit einem Restfettalkoholgehalt von 68 Gew.-% wurde mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers (Austauschfläche 0,3 m^2 , Durchsatz 13,5 kg/h, Temperatur 137 °C, Betriebsdruck 1 mbar) der Alkoholgehalt bis auf 23,5 Gew.-% vermindert. Die resultierende hellgelbe Schmelze wurde zusammen mit Zeolith (Wessalith® P, Degussa, Zugabe über Feststoffdosierer, 5

kg/h) kontinuierlich in einen VRV-Trockner vom Typ Flash Dryer mit einer Wärmeaustauschfläche von 0,44 m^2 dosiert; die Temperaturen in den drei beheizenden Zonen betrugen 110, 60 und 20 °C. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

Beispiel 2. Aus einem technischen $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -Kosalkyloligoglucosidgemisch mit einem Restfettalkoholgehalt von 68 Gew.-% wurde mit Hilfe eines Kurzwegverdampfers (Austauschfläche 4,3 dm^2 , Durchsatz 2,2 kg/h, Temperatur 147 °C, Betriebsdruck 0,5 mbar) der Alkoholgehalt bis auf 10,6 Gew.-% vermindert. In einem 5-l-Lödigemischer mit Zerkacker wurden 600 g Cellulose (Technocell® 100) vorgelegt und 2 min bei maximaler Drehzahl vorgemischt. Anschließend wurden innerhalb von 3 min unter Verwendung des Zerkackers 257 g der zuvor gewonnenen Glucosid/Fettalkoholschmelze zudosiert und 30 s nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Waschmittelgranulaten, bei dem man technische Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Fettalkoholen auf einen Restfettalkoholgehalt von maximal 30 Gew.-% reduziert, und die resultierende Schmelze in einem Mischer oder Extruder mit Waschmittelzusatzstoffen vermischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside einsetzt, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Fettalkohole einsetzt, die der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man tech-

nische Gemische aus Alkyl- und/oder Alkenyloglykosiden der Formel (I) und Fettalkoholen der Formel (II) einsetzt, in denen die beiden Reste R¹ und R² gleich sind.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man technische Gemische einsetzt, welche die Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside und die Fettalkohole im Gewichtsverhältnis 50 : 50 bis 10 : 90 enthalten. 5 10
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die technischen Gemische im ersten Schritt bis auf einen Fettalkoholgehalt von 5 bis 25 Gew.-% abreichert. 15
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Abreicherung in einem Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Kurzwegverdampfer durchführt. 20
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die abgereicherten Mischungen aus Alkyl- und/oder Alkenyloglykosiden und Fettalkoholen mit Waschmittelinhaltsstoffen vermischt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Buildern, Co-Buildern, öl- und fettlösenden Substanzen, Bleichmitteln, Bleichmittelaktivatoren, Enzymen, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufhellern, Polymeren, Eritschäumern, Sprengmitteln, Duftstoffen und anorganischen Salzen. 25 30 35
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Waschmittelzusatzstoffe in solchen Mengen in den Mischer oder Extruder eindosiert, dass Granulate entstehen, welche 30 bis 60 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside enthalten. 40
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Vermischung in einem Lödige-Mischer oder einem VRV-Trockner durchführt. 45

Claims

1. A method for the production of anhydrous detergent granules in which technical-grade mixtures of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides and fatty alcohols are reduced to a residual fatty alcohol content of at most 30% by weight, and the resulting melt is mixed with detergent additives in a mixer or extruder. 50 55

2. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** alkyl and/or alkenyl oligoglycosides which conform to the formula (I)



in which R¹ is an alkyl and/or alkenyl radical having 4 to 22 carbon atoms, G is a sugar radical having 5 or 6 carbon atoms and p is numbers from 1 to 10, are used.

3. The method as claimed in claims 1 and/or 2, **characterized in that** fatty alcohols which conform to the formula (II)



in which R² is an aliphatic, linear or branched hydrocarbon radical having 6 to 22 carbon atoms and 0 and/or 1, 2 or 3 double bonds, are used.

4. The method as claimed in at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** technical-grade mixtures of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides of the formula (I) and fatty alcohols of the formula (II) in which the two radicals R¹ and R² are identical are used.
5. The method as claimed in at least one of claims 1 to 4, **characterized in that** technical-grade mixtures are used which comprise the alkyl and/or alkenyl oligoglycosides and the fatty alcohols in the weight ratio 50:50 to 10:90.
6. The method as claimed in at least one of claims 1 to 5, **characterized in that** the technical-grade mixtures are depleted in the first step to a fatty alcohol content of from 5 to 25% by weight.
7. The method as claimed in at least one of claims 1 to 6, **characterized in that** the depletion is carried out in a thin-film evaporator, falling-film evaporator or short-path evaporator.
8. The method as claimed in at least one of claims 1 to 7, **characterized in that** the depleted mixtures of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides and fatty alcohols are mixed with detergent ingredients which are chosen from groups formed by builders, cobuilders, oil- and grease-dissolving substances, bleaches, bleach activators, enzymes, enzyme stabilizers, antiredeposition agents, optical brighteners, polymers, defoamers, disintegrants, fragrances and inorganic salts.
9. The method as claimed in at least one of claims 1

to 8, **characterized in that** the detergent additives are metered into the mixer or extruder in amounts such that granules are obtained which comprise 30 to 60% by weight of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides.

10. The method as claimed in at least one of claims 1 to 9, **characterized in that** the mixing is carried out in a Lödige mixer or a VRV dryer.

Revendications

1. Procédé de production de granulés de produits de lavage anhydres, selon lequel on réduit la teneur résiduelle en alcool gras de mélanges industriels d'alkyl- et/ou alcénylologlycosides et d'alcools gras à au maximum 30 % en poids, et on mélange la masse fondue résultante dans un mélangeur ou dans une extrudeuse avec des additifs de lavage.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** on utilise des alkyl- et/ou alcénylologlycosides qui répondent à la formule (I)



dans laquelle R¹ représente un radical alkyle et/ou alcényle comportant de 4 à 22 atomes de carbone, G représente un radical saccharique comportant 5 ou 6 atomes de carbone et p représente des nombres allant de 1 à 10.

3. Procédé selon les revendications 1 et/ou 2, **caractérisé en ce qu'** on utilise des alcools gras qui répondent à la formule (II)



dans laquelle R² représente un radical hydrocarboné aliphatique, linéaire ou ramifié comportant de 6 à 22 atomes de carbone et 0 et/ou 1, 2 ou 3 doubles liaisons.

4. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'** on utilise des mélanges industriels d'alkyl- et/ou alcénylologlycosides de formule (I) et d'alcools gras de formule (II) dans lesquels les deux radicaux R¹ et R² sont identiques.

5. Procédé selon au moins une des revendications 1

à 4,

caractérisé en ce qu'

on utilise des mélanges industriels qui contiennent les alkyl- et/ou alcénylologlycosides et les alcools gras dans un rapport pondéral de 50 : 50 à 10 : 90.

6. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** dans la première étape on appauvrit les mélanges industriels jusqu'à une teneur en alcool gras de 5 à 25 % en poids.

7. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'** on réalise l'appauvrissement dans un évaporateur à couche mince, un évaporateur à film descendant ou un évaporateur à vide élevé.

8. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'** on mélange les mélanges appauvris d'alkyl- et/ou alcénylologlycosides et d'alcools gras avec des constituants de produits de lavage qui sont choisis dans le groupe formé par les adjuvants de détergence, les co-adjuvants de détergence, les substances qui dissolvent les huiles et les matières grasses, les agents de blanchiment, les activateurs d'agents de blanchiment, les enzymes, les stabilisateurs d'enzymes, les inhibiteurs de grisaillement, les éclaircissants optiques, les polymères, les anti-mousses, les agents désagrégeants, les parfums et les sels inorganiques.

9. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'** on dose les additifs des produits de lavage dans le mélangeur ou l'extrudeuse en quantités telles qu'il se forme des granulés qui contiennent de 20 à 60 % en poids d'alkyl- et/ou alcénylologlycosides.

10. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'** on procède au mélange dans un mélangeur Lödige ou un séchoir VRV.