

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 347 037 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**24.09.2003 Patentblatt 2003/39**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/83**, C11D 3/12,  
C11D 17/00, C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **03006115.4**

(22) Anmeldetag: **18.03.2003**

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

(30) Priorität: **19.03.2002 DE 10212169**

(71) Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG  
80333 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Sohling, Ulrich, Dr.  
85356 Freising (DE)**  
• **Heininger, Wolfgang, Dr.  
85368 Moosburg (DE)**

(74) Vertreter: **Westendorp, Michael, Dr. et al  
Patentanwälte  
Splanemann Reitzner  
Baronetzky Westendorp  
Rumfordstrasse 7  
80469 München (DE)**

(54) **Waschmittelzusatz mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden und schnellem  
Auflösevermögen**

(57) Beschrieben wird ein Waschmittelzusatz in Granulatform, der mindestens einen festen silicatischen Träger, mehr als etwa 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) und mindestens ein anionisches Tensid enthält,

wobei der Waschmittelzusatz keine Dispergierhilfsmittel oder Strukturbildner, wie Seife, enthält.

**EP 1 347 037 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Waschmittelzusatz mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden (Niotensiden) und schnellem Auflösungsvermögen.

**[0002]** Nichtionische Tenside werden als eine der Haupttensidkomponenten in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt und müssen für diese Anwendung aufgrund ihrer flüssigen Konsistenz auf feste Träger in Granulatform aufgebracht werden. Setzt man Granulate mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden einem Waschkpulver zu, so lösen sich diese Granulate in vielen Fällen nur sehr langsam auf. Die langsame Auflösengeschwindigkeit beruht auf den Phasenverhalten von nichtionischen Tensiden in Mischungen mit Wasser.

**[0003]** Abhängig von der Art des nichtionischen Tensids können bei Verdünnung mit Wasser sowohl Phasentrennungen als auch hochviskose Gelphasen auftreten. In diese hochviskosen Gelphasen kann nur sehr langsam Wasser eindringen. Dies kann zu einigen unerwünschten Effekten bei der Verwendung des Waschkpulvers führen. So können die Granulate klebrige Rückstände in der Schublade der Waschmaschine bilden und so ein vollständiges Einspülen des Waschkpulvers in die Trommel verhindern. Bei Kurzwaschgängen kommt es dann auch vor, dass auch Waschkmitelrückstände auf der zu waschenden Kleidung zurückbleiben. Schließlich treten Komplikationen auch dann auf, wenn Granulate mit niedriger Auflösengeschwindigkeit in Waschkpulver für die Handwäsche eingearbeitet werden, da in diesem Fall das Waschkpulver meist nur sehr kurz mit dem Wasser verrührt wird.

**[0004]** Eine besonders geringe Löslichkeit findet man bei Gemischen aus reinem bentonithaltigem Granulat und nichtionischen Tensiden. Dies ist möglicherweise dadurch bedingt, dass der Bentonit aufquillt und als Verdicker wirkt und somit das schnelle Zerfallen der Agglomerate verhindert.

**[0005]** Nach dem Stand der Technik sind einerseits Waschmittelzusätze bekannt, die keine Tenside darstellen, jedoch die Löslichkeit von nichtionischen Tensiden auf Waschmittelgranulaten oder Tensidgranulaten erhöhen. Darunter fallen z.B. Alkohole, Glycerin und Polyglykole. So beschreibt die DE-A-196 12 085 die Verwendung von alkylierten Polyglykolethern mit 5 bis 25 Ethylenglykoleinheiten, welche im Alkylrest verzweigt sein können, zur Verbesserung der Auflösengeschwindigkeit von nichtionischen Tensiden. Es müssen aber mindestens 10% dieser Zusätze eingesetzt werden, um eine große Erhöhung der Löslichkeit zu erzielen.

**[0006]** Die DE-A-196 49 150, DE-A-196 47 609 und DE-A-196 48 504 beschreiben ebenfalls Zusätze zur Erhöhung der Lösegeschwindigkeit von teilchenförmigen Waschmittelformulierungen in Wasser. Bei diesen Zusätzen handelt es sich um vernetzte alkoxylierte Alkohole, um Verbindungen von mindestens dreiwertigen Alkoholen und deren Alkoxylierungsprodukte bzw. um hydrophobe, alkoxylierte, mindestens dreiwertige Alkohole. Der Nachteil dieser Zusätze besteht darin, dass sie keinen positiven Einfluss auf die Wascheigenschaften der nichtionischen Tenside und des gesamten Waschkpulvers haben.

**[0007]** In der DE-A-197 57 217 wird ein teilchenförmiges Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, das 20 bis 94 Gew.-% Builder und 50 bis 60 Gew.-% Niotensid enthält. Die Granulate enthalten zusätzlich 1 bis 20 Gew.-% Cellulose oder Cellulosederivate und werden durch Vermischen des Niotensids mit dem Builder und anschließende Walzenkompaktierung mit den Cellulose hergestellt. Als Cellulose wird hier unter anderem mikrokristalline Cellulose, also ein typisches Dispergierhilfsmittel, beschrieben. Eine solche Zusammensetzung hat den Nachteil, dass die mikrokristallinen Cellulosen teuer sind und keine positiven Einflüsse auf den Waschprozess haben. Weiterhin ist das Herstellungsverfahren für die Granulate sehr aufwendig, da nach einer Vermischung des Builders mit den Niotensiden eine Walzenkompaktierung durchgeführt werden muss. Erfahrungsgemäß lassen sich solche Granulate nach einer Walzenkompaktierung nur schwer zerkleinern und sieben.

**[0008]** Die WO 99/32591 beschreibt teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel oder Compounds hierfür, die (a) 40 bis 80 Gew.-% Zeolith, insbesondere vom Faujasit-Typ und; (b) 20 bis 60 Gew.-% einer oder mehrerer alkoxylierter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole und Alkylpolyglykoside enthalten. Die beanspruchten Mittel können große Mengen an flüssigen nichtionischen Tensiden enthalten, ohne dass sie ihre Rieselfähigkeit verlieren, und zeigen eine gute Auflösengeschwindigkeit.

**[0009]** Reine nichtionische Tenside lassen sich aber nur schwer mit reinen Zeolithen granulieren. Nachteilig ist auch das Verfahren, da die Granulate nach der Granulatbildung einem Trockenprozess unterworfen werden müssen. Dies ist dadurch bedingt, dass die Alkylpolyglucoside im Normalfall als wässrige Pasten mit etwa 40% oder mehr Wasser geliefert und verarbeitet werden. So ist es nicht möglich, wasserfreie oder wasserarme Granulate ohne einen Trocknungsprozess herzustellen, wenn diese hohe Anteile an Alkylpolyglucosiden aufweisen sollen.

**[0010]** Die WO 99/36493 beschreibt Waschmittelgranulate mit verbessertem Auflösungsvermögen, die 10 bis 60 Gew.-% Tenside enthalten, (z.B. nichtionische Tenside, lineare Alkylbenzolsulfonate sowie deren Mischungen). Die Waschmittelgranulate enthalten zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% wasserunlösliche Dispergierhilfsmittel, wie Stärkederivate, Vee-gum, Cellulose, Kaolin, vernetzte Carboxymethylcellulose, mikrokristalline Cellulose, vernetztes Polyvinylpyrrolidon. Mit Hilfe dieser Dispergierhilfsmittel soll die niedrige Auflösengeschwindigkeit der Waschmittelgranulate dadurch erhöht werden, dass die Granulate bei Aufnahme von wenig Wasser in kleine Körnchen zerfallen, die sich infolge ihrer größeren Oberfläche schneller lösen. Die Verwendung der Dispergierhilfsmittel hat den Nachteil, dass diese keinerlei

Einfluss auf die Wascheigenschaften des Waschpulvers haben und außerdem sehr teuer sind. Weiterhin kann der Einsatz von großen Mengen an solchen Dispergierhilfsmitteln zu Ablagerungen auf der Wäsche führen.

**[0011]** Die WO 99/46359 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung Waschmittelgranulaten, die eine schnelle Löslichkeit und besonders gute Wascheigenschaften haben sollen. Hierbei wird eine flüssige Komponente, die ein anionisches Tensid, ein nichtionisches Tensid und einen sogenannten Strukturbildner enthält, mit einem festen Trägermaterial in einem Agglomerationsprozess vermischt, worauf das Gemisch gegebenenfalls getrocknet und/oder gekühlt wird. Der Strukturbildner ist in solchen Mengen in der flüssigen Komponente enthalten, dass diese bei 50°C pumpbar ist, jedoch eine Verfestigung der Mischung beim Lagern und/oder Trocknen des Produktes bewirkt. Die Granulate können in bleichmittelhaltige Waschmittelzusammensetzungen eingebaut werden. Gegenüber Vergleichsmischungen sollen die Fasern der gewaschenen Stoffe geschont werden. Außerdem sollen die Waschmittel-Zusammensetzungen eine hohe Löslichkeit aufweisen.

**[0012]** Die Strukturbildner sind sehr allgemein beschrieben, wobei aber insbesondere Seife als Strukturbildner bevorzugt wird. Die Strukturbildner führen insgesamt zu einer Herabsetzung des Gesamt-Tensidgehalts, weil die Absorptionskapazität der Trägermaterialien teilweise durch diese Strukturbildner verbraucht wird.

**[0013]** Die DE-A-4 320 8511 beschreibt ein Waschmittel mit verfärbungsinhibierenden Eigenschaften, welches 10 bis 30 Gew.-% Niotenside 0 bis 5 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 6 Gew.-% Fettsäuren sowie 20 bis 60 Gew.-% Buildersubstanzen aus der Gruppe der Zeolithe und Schichtsilicate (z.B. Bentonit) enthält, aber frei von Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist. Die Waschmittelgranulate werden durch Extrusion hergestellt. Eine Charakterisierung der Granulate bezüglich Ihrer Löslichkeit wurde nicht durchgeführt.

**[0014]** Weiterhin könnten nach diesem Verfahren in Folge der hohen Kompaktierung der Trägermaterialien keine hohen Niotensid-Gehalte erzielt werden. Deshalb liegen nach den Beispielen dieser Druckschrift die Niotensid-Gehalte wesentlich unter 30 Gew.-%.

**[0015]** Die WO 00/32742 beschreibt eine Tensidmischung in fester Form zum Einsatz als Wasch- und Reinigungsmittel, die Tenside und Builder sowie ebenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe enthält, worin die Tenside und Builder sowie die weiteren Inhaltsstoffe in Einzeleinheiten von 2 bis 8 mm verteilt sind; d.h. die reaktiven Wirkstoffe sollen voneinander getrennt gehalten werden. Die Tensidmischung ist dadurch eine bestimmte Rieselfähigkeit und Teilchengrößenverteilung ( $> 0,2 \text{ mm} = 75,4\%$ ) gekennzeichnet.

**[0016]** Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Auflösegeschwindigkeit von Waschmittelzusätzen in Granulatform, die auf einem festen silicatischen Träger einen hohen Gehalte an nichtionischen Tensiden aufweisen, zu erhöhen.

**[0017]** Gegenstand der Erfindung ist somit ein Waschmittelzusatz in Granulatform, enthaltend

- a) mindestens einen festen silicatischen Träger,
- b) mehr als etwa 30 Gew.-% nichtionisch(s) Tenside(e),
- c) mindestens ein anionisches Tensid, wobei der Waschmittelzusatz keine Dispergierhilfsmittel oder Strukturbilder, wie Seife, enthält.

**[0018]** Der Waschmittelzusatz ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des anionischen Tenside bei der Herstellung in der Säureform (protonierten Form) vorliegt.

**[0019]** Vorzugsweise liegen etwa 40 bis 100 Gew.-% insbesondere etwa 60 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 80 bis 100 Gew.-% des anionischen Tensids bei der Herstellung in der Säureform vor, da die Säureform praktisch wasserfrei erhältlich und einsetzbar ist.

**[0020]** Vorzugsweise werden als nichtionische Tenside Alkoholethoxylate bzw. deren Derivate eingesetzt.

**[0021]** Als anionische(s) Tensid(e) werden bevorzugt Alkylsulfate, Alkylsulfonate und/oder Alkoholethersulfate, vorzugsweise Alkylsulfonate, insbesondere lineare Alkylsulfonate (LAS), in der Säureform verwendet.

**[0022]** Der Waschmittelzusatz enthält vorzugsweise etwa 0,1 bis 20 Gew.-% lineares Alkylbenzolsulfonat.

**[0023]** Die Agglomeratteilchen weisen vorzugsweise eine Größe von etwa 0,1 bis 2 mm, insbesondere von etwa 0,1 bis 1,9 mm, besonders bevorzugt von etwa 0,4 bis 1,6 mm auf.

**[0024]** Die Agglomeratteilchen haben vorzugsweise eine Schüttdichte von etwa 400 bis 1000 g/l.

**[0025]** Der feste silicatische Träger enthält vorzugsweise ein Schichtsilikat, einen Zeolith und/oder gefällte Kieselsäure, wobei letztere für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung ebenfalls als "silicatischer Träger" bezeichnet wird. Das Schichtsilicat stellt vorzugsweise einen Bentonit oder einen Hectorit dar; der Zeolith stellt vorzugsweise einen Zeolith vom Typ A oder MAP dar.

**[0026]** Der erfindungsgemäße Waschmittelzusatz enthält vorzugsweise zusätzlich eine alkalische Substanz, um die Säureform des anionischen Tensids zumindest teilweise zu neutralisieren, wobei die neutralisierende Substanz vorzugsweise Soda darstellt. Der Sodagehalt liegt vorzugsweise bei etwa 4 bis 40, insbesondere bei etwa 5 bis 30 Gew.-%.

**[0027]** Der erfindungsgemäße Waschmittelzusatz kann zusätzlich ein Alkalisulfat, ein Alkalicitrat, ein Alkalisilicat und/oder Natriumtripolyphosphat enthalten; ferner kann er mit einem Rieselhilfsmittel gecoatet sein.

**[0028]** Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Waschmittelzusatz durch die fol-

gende Zusammensetzung gekennzeichnet:

- mindestens 30 Gew.-% Alkoholethoxylat
- bis zu 30 Gew.-% weitere Zusätze, wie Alkalisulfate, Alkalicitrate, Alkalisilicate und/oder Alkalitriphosphosphate
- 0,1 bis 15 Gew.-% lineares Alkylbenzolsulfonat
- Rest Trägermischung, die folgende Hauptkomponenten enthält

5 - 100 Gew.-Teile Bentonit

0 - 80 Gew.-Teile gefällte Kieselsäure

0 - 95 Gew.-Teile Zeolithe

**[0029]** Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzes, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der feste silicatische Träger während der Agglomeration in einem Intensivmischer mit einem Gemisch aus dem(den) nichtionischen Tensid(en) und dem(den) anionischen Tensid(en) beaufschlagt wird. "Agglomeration" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, dass keine Extrusion durchgeführt wird.

**[0030]** Die erhaltenen Granulate werden gegebenenfalls getrocknet und nach der Agglomeration mit einem an sich bekannten pulverförmigen, anorganischen Rieselhilfsmittel beschichtet.

**[0031]** Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung eines anionischen Tensids in der Säureform (protonierten Form) zur Erhöhung der Löslichkeit eines Waschmittelzusatzes in Granulatform, der mindestens etwa 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) und mindestens einen silicatischen Träger enthält.

**[0032]** In den folgenden Ausführungen wird als Trägersubstanz in erster Linie Bentonit genannt, obgleich auch andere Trägersubstanzen, wie sie in Anspruch 9 angegeben sind, verwendet werden können.

**[0033]** In sogenannten "2 in 1 Waschmitteln" wird Bentonit zur Erhöhung des Weichgriffs verwendet. Die hierfür eingesetzten Bentonitkonzentrationen liegen typischerweise im Bereich von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung. Nach dem Stand der Technik kann man den Bentonit in granulierter Form nachträglich der Waschpulverformulierung hinzusetzen. Dies hat den Vorteil, dass der Bentonit nicht in die Formulierung direkt eingearbeitet werden muss, was aus verarbeitungstechnischen Gründen schwierig sein kann, weil der Bentonit bereits in Konzentrationen von wenigen Prozent stark verdickend wirken kann. In einer Weiterentwicklung dieses Waschmittelzusatzes wäre es denkbar, gleichzeitig mit den Bentonit nichtionischer Tenside zu einer vorgegebenen Waschmittelformulierung hinzuzudosieren. Stellt man jedoch Bentonitgranulate durch eine Agglomeration mit nichtionischen Tensiden her, so stellt man fest, dass die resultierenden Agglomerate eine sehr schlechte Löslichkeit aufweisen. Dies beruht möglicherweise auf einer Verdickungswirkung des Bentonits während des Auflöseprozesses. Es ist anzunehmen, dass sich diese Verdickungswirkung noch mit dem bei der Verdünnung von Niotenside in Wasser entstehenden Gel-Effekt überlagert und so die Löslichkeit drastisch herabsetzt.

**[0034]** Überraschenderweise lässt sich das Auflöseverhalten von hoch niotensidhaltigen Bentonitgranulaten verbessern, wenn man während des Granulationsprozesses anionische Tenside vorzugsweise aus der Gruppe der linearen Alkylbenzolsulfonate, zusetzt. Dieser Effekt lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass sich während des Auflöses der Granulate die anionischen Tenside an die Kanten der Bentonitplättchen setzen und die Ausbildung von sogenannten Kartenhausstrukturen, die zu einer Viskositätssteigerung führen können, verhindern.

**[0035]** Als nichtionische Tenside werden bevorzugt Alkoholethoxylate sowie deren Derivate eingesetzt. Die Löslichkeitserhöhung tritt jedoch auch bei anderen Verbindungsgruppen von nichtionischen Tensiden auf. Derartige nichtionische Tenside umfassen beispielsweise Fettalkoholpolyethylenglykolether, Fettalkoholpolyglykolethermethylester, Fettsäuremethylesterethoxylate, Sorbitanester oder Mischungen daraus. Bevorzugt sind dabei Fettalkoholpolyethylenglykolether, Fettsäuremethylesterethoxylate und Fettalkoholpolyglykolethermethylester. Besonders bevorzugt sind Fettalkoholpolyethylenglykolether, Fettalkoholpolyglykolethermethylester oder Mischungen davon. Insbesondere bei Verwendung von Fettsäuremethylesterethoxylaten lassen sich die erfindungsgemäßen Agglomerate überraschend rasch auflösen.

**[0036]** Bei den Fettalkoholpolyethylenglykolethern werden die in Waschmittelanwendungen üblichen bevorzugt, d. h. die Ethoxylierungsgrade zwischen 1 und 12 sowie Alkylkettenreste mit 10 bis 17 Kohlenstoffeinheiten aufweisen. Fettalkoholpolyethylenglykolethern mit wenigen Ethoxylateinheiten werden dabei bevorzugt in Mischungen mit höher ethoxylierten Fettalkoholpolyethylenglykolethern eingesetzt. Die im Einzelfall bevorzugten nichtionischen Tenside sind von den spezifischen Anforderungen an das Waschmittel abhängig und können jeweils vom Fachmann anhand routinemäßiger Versuche ermittelt werden.

**[0037]** Die anionischen Tenside, insbesondere die linearen Alkylbenzolsulfonate, können zur Herstellung der Granulate sowohl in ihrer Säureform als auch in Form ihrer Alkalisalze eingesetzt werden. Letztere sind hauptsächlich in Form von wässrigen Pasten im Handel. Diese bieten gegenüber der Säureform des Tensids zwar den Vorteil, dass der pH-Wert nicht herabgesetzt wird, andererseits wird durch Einsatz dieser Zubereitungsform Wasser in die Granulate eingeführt, was sich ungünstig auf das Lagerverhalten der Granulate in Waschpulvern und insbesondere Waschmit-

teltabletten auswirken kann. Diese Formulierungen werden daher nach der Granulation zweckmäßig getrocknet.

**[0038]** Bei den anionischen Tensiden in ihrer Säureform handelt es sich insbesondere um die linearen Alkylsulfonate (LAS). Solche Produkte sind kommerziell erhältlich von den Firmen Unger (Ufacid® K), Hüls/Condea (Marlon® AS<sub>3</sub>), BASF (Lutensit® A-LBS).

**[0039]** Bei den wässrigen LAS-Pasten handelt es sich beispielsweise um die Handelsprodukte Ufasan® 50, Ufasan® 65 oder Ufasan® 60a der Firma Unger, Marlon® A 350, Marlon® A 360 oder Marlon® A 375 der Firma Condea sowie Lutensit® A der BASF.

**[0040]** Die Erhöhung der Löslichkeit der Granulate durch die erfindungsgemäß verwendeten Zusätze lässt sich durch unterschiedliche Messmethoden verifizieren. Eine solche Methode stellt eine Messung der Grenzflächenspannung in Wasser als Funktion der Rührdauer bei konstanter Granulatzugabe dar. Nach einem weiteren Test gibt man eine definierte Menge an Granulat in eine definierte Menge Wasser und bestimmt nach einer festgelegten Rührzeit unter bestimmter Rührgeometrie den Rückstand durch Absieben durch ein Metallsieb und anschließendes Trocknen auf Gewichtskonstanz (Siehe Beispiele).

**[0041]** Die beschriebenen Granulate stellt man zweckmäßigerweise in einem Agglomerationsverfahren her, wobei bekannte Mischer eingesetzt werden können. Dabei kann die Granulation sowohl kontinuierlich als auch ansatzweise durchgeführt werden. Hierbei kann es erforderlich sein, in einem zweiten Schritt die Granulate mit anorganischen Pulvern zu beschichten, was deren Weißgrad erhöht und/oder deren Rieselfähigkeit verbessert. Die beschriebenen Agglomerate können jedoch auch in einem Batch-Prozess hergestellt werden. Wird nach einem Batch-Prozess gearbeitet und ist ein Coating erforderlich, so kann dieses in einem zweiten Schritt in dem gleichen Mischer durch Zugabe des anorganischen Pulvers und durch einen kurzen zusätzlichen Mischungsschritt durchgeführt werden.

**[0042]** Überraschenderweise lässt sich eine analoge Erhöhung der Löslichkeit der niotensidhaltigen Granulate durch Zusatz von linearen Benzylalkylsulfonaten beobachten, wenn man den Bentonit mit anderen Trägermaterialien, wie Zeolithen oder SKS-6, (ein Natriumschichtsilicat der Firma Clariant) kombiniert. Zusätzliche Komponenten können beispielsweise Natriumcarbonat oder Natriumtripolyphosphat (STPP) sein. Selbst wenn der Bentonit bei diesen Pulvermischungen nur in geringen Mengen zugesetzt ist, tritt bei einer Zugabe von anionischen Tensiden zur Tensidmischung eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit der Granulate ein.

**[0043]** Bei der Herstellung der bentonithaltigen Granulate kann es, wenn man die linearen Alkylbenzolsulfonsäuren einsetzt, zweckmäßig sein, zusätzlich Soda zuzusetzen, um die Säure zu neutralisieren. Beim Einsatz von Alkali-Bentonit als Trägermaterial zeigt sich jedoch, dass der Alkaligehalt des Bentonits ausreichend ist, um Gehalte von bis zu 10% linearer Alkylbenzolsulfonsäure zu neutralisieren. Die resultierenden Granulate zeigen keine oder nur eine geringe Absenkung des pH-Wertes in Abhängigkeit vom Trägermaterial. Entsprechende Vergleichsbeispiele zeigen auch, dass die Löslichkeit auch bei Neutralisation der linearen Alkylbenzolsulfonsäure während der Granulation gegenüber dem reinen nichtionischen Tensid erhöht wird.

**[0044]** Untersuchungen mit Bentonit als Trägermaterial zeigten, dass eine Erhöhung des linearen Alkylbenzolsulfonat-Anteils auf Gehalte über 20 Gew.-% zu keiner weiteren Erhöhung der Löslichkeit führt. Andererseits wird durch den hohen Zusatz von anionischen Tensiden der Gehalt an nichtionischen Tensiden verringert und der pH-Wert des Granulats stark erniedrigt. Deshalb werden Zusätze von 10 bis 20 Gew.-% linearem Alkylbenzolsulfonat besonders bevorzugt. Gegebenenfalls kann durch Einführen von geringen Mengen an Soda der pH-Wert der Granulate wieder angehoben werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass zu große Mengen an Soda in Abhängigkeit von der Trägermischung wieder die Löslichkeit verringern, wie es in Beispiel 3 gezeigt ist. Aufgrund dieses Verhaltens sind Sodagehalte von  $\leq 20$  Gew.-% besonders bevorzugt. Wird in Gegenwart von Zeolith mit linearer Alkylbenzolsulfonsäure im Tensidsystem granuliert, so muss außerdem beachtet werden, dass bei Verwendung von Zeolithen als Trägermaterialien ein Anlösen oder Auflösen des Zeoliths eintreten kann, wenn hohe Gehalte an linearer Alkylbenzolsulfonsäure eingesetzt werden. Um Zeolith als aktives Material im Waschprozess zu erhalten, ist es insbesondere bei solchen Zusammensetzungen erforderlich, in die Granulate Bentonit und/oder Soda einzuführen, um den pH-Wert nicht zu stark absinken zu lassen (die Problematik der Granulation von Zeolithen in Gegenwart von linearen Alkylbenzolsulfonsäuren ist beispielsweise in der DE-A-198 22 942 beschrieben). Im Falle der Granulation von zeolithhaltigen Pulvern kann man deshalb alternativ auch die Salze der linearen Alkylbenzolsulfonsäure einsetzen, die als wässrige Pasten auf dem Markt sind.

**[0045]** Die Granulate mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, weisen den Vorteil einer sehr hohen Löslichkeit auf. Diese macht Zusätze wie Dispergierhilfsmittel, wie sie in der WO 99/36493 beschrieben wurden, überflüssig. Es zeigt sich auch, dass diese Granulate ohne Zusätze an sogenanntem Strukturbildnern wie z.B. Seifen, auskommen (vgl. WO 99/46395). Diese lassen sich erfahrungsgemäß nur schwer in flüssige Tensidmischungen einarbeiten. Die Vermeidung dieser Zusätze erlaubt es, den Gehalt an nichtionischen Tensiden, bezogen auf bestimmte Trägermischungen weiter zu erhöhen sowie den Zusatz von teuren Hilfsstoffen, die keinen Beitrag zur Waschleistung bringen, zu vermeiden. Dispergierhilfsmittel, wie mikrokristalline Cellulose haben keinen positiven Einfluss auf die Reinigungswirkung eines Waschpulvers. Dahingegen führt der Bentonit in solchen tensidhaltigen Granulaten zu einer Verbesserung des Weichgriffs sowie zu einer Verminderung der

Vergrauung der Wäsche.

**[0046]** Die Erfindung ist anhand der nachstehenden Beispiele in nicht einschränkender Weise erläutert.

#### Durchführung der Agglomerationen:

**[0047]** Zur Herstellung der in den nachstehenden Beispielen beschriebenen Agglomerate wurde, falls nicht anders angegeben, ein Eirich-Intensivmischer R02E eingesetzt. Dabei wurde die niedrige Einstellung (Stufe 1) für die Umdrehungsgeschwindigkeit des Tellers sowie die maximale Umdrehungsgeschwindigkeit für den Wirbler gewählt. Die Agglomerationsparameter wurden, wenn nicht anders angegeben, im folgenden jeweils so gewählt, dass mehr als 50 Gew.-% der Granulate in einem Teilchengrößenbereich von 0,4 bis 1,6 mm lagen. Die mittlere Teilchengröße kann wie nach dem Stand der Technik bekannt, natürlich durch entsprechende Wahl der Herstellungsparameter modifiziert werden.

**[0048]** Zur Verminderung der Klebrigkeit der Agglomerate wurden diese in vielen Fällen mit anorganischen Pulvern, wie z.B. Talk oder Zeolithen beschichtet. Dazu wurden folgende Verfahren eingesetzt: Nach einer ersten Variante wurde das Material in eine Kunststoffüte überführt, worauf das anorganische Pulver hinzugefügt und etwa 2 Minuten durchgeschüttelt wurde. Nach einer weiteren Variante wurde das Coating im Eirich-Mischer durchgeführt. Dazu wurde nach der Agglomeration das anorganische Pulver zum Coaten hinzugefügt, worauf die Agglomerat/Pulvermischung nochmals 20 bis 30 Sekunden bei 50% der maximalen Wirbler-Umdrehungszahl durchgemischt wurde.

#### Bestimmung der Auflösegeschwindigkeit der Granulate:

**[0049]** Um die Granulate bezüglich ihrer Auflösegeschwindigkeit zu vergleichen, wurde das in der DE-A-197 57 218 beschriebene Verfahren angewandt.

**[0050]** Dazu werden 8 g der Granulate mit definierter Teilchengrößen in 1 Liter 30°C warmes Wassers gegeben, welches 21° deutscher Härte aufweist. Mit einem Flügelrührer wird dann 90 sec. bei 800 Umdrehungen/min. verrührt. Der Rückstand wird mit einem Sieb der Maschenweite 0,2 mm abgesiebt und anschließend zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

#### Beispiel 1

##### **[0051]**

a) Nach dem vorstehend beschriebenen Granulationsverfahren im Eirich-Mischer wurden Granulate auf der Basis von Laundrosil® DGA, (Handelsprodukt der Anmelderin, ein mit Soda aktivierter Calciumbentonit) als Träger und Genapol® OA 070 als nichtionisches Tensid durch Agglomeration hergestellt (Probe a). In den weiteren Proben b bis f wurde dem Tensid 5, 10, 20 und 30% Ufacid® K zugesetzt. Alle Agglomerate wurden mit jeweils 10% Wessalith® P beschichtet und nach Absieben auf Größen von 0,4 bis 1,6 mm gemäß den vorher angeführten Löslichkeitstests charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgelistet.

Tabelle I

Probe	Tensidsystem		Tensidgehalt (unbeschichtet) [Gew.-%]	Löslichkeit [%]
	Genapol® OA 070	Ufacid® K		
a)	100%	--	34	24
b)	95%	5%	37	39
c)	90%	10%	36	78
d)	80%	20%	40,3	89
e)	70%	30%	37,5	89
f)	90%	10% Ufasan® 65	38	73

**[0052]** Wie die Tabelle zeigt, ist der Gesamtensidgehalt praktisch unabhängig von der Tensidzusammensetzung. Wie Probe a) zeigt, sind die aus Laundrosil® DGA und Genapol® OA 070 hergestellten Granulate nach dem oben beschriebenen Testverfahren schlecht löslich. Der Löslichkeitswert beträgt lediglich 24%. Durch zunehmenden Zusatz an Ufacid® K (anionisches Tensid in der Säureform) lässt sich die Löslichkeit bis auf 89% bei 20% Ufacid® K steigern.

Eine weitere Erhöhung des Ufacid® K-Gehalts führt zu keiner weiteren Erhöhung der Löslichkeit.

**[0053]** Die Versuchsergebnisse zeigen somit, dass bereits durch geringe Zusätze an Ufacid® K die Löslichkeit solcher niotensidhaltigen Granulate stark erhöht werden kann.

**[0054]** Es wurden auch die pH-Werte der 5%-igen Lösungen von Agglomeraten mit reinem Genapol® OA 070 (Probe a) sowie von Agglomeraten mit 90 Gew.-% Genapol® OA 070 und 10 Gew.-% Ufacid® K (Probe c) gemessen. In beiden Fällen lag der pH-Wert bei 10,2.

**[0055]** An diesen Beispielen zeigt sich, dass die linearen Alkylbenzolsulfonsäuren schon allein durch den Bentonit neutralisiert werden können.

**[0056]** Eine analoge Löslichkeitserhöhung kann bei Verwendung des entsprechenden Natriumsalzes beobachtet werden (Ufasan® 65; siehe Probe f). Dabei entspricht die Konzentration im anionischen Tensid der von Probe c; da Ufasan® 65 35 Gew.-% Wasser enthält, musste es deshalb anteilmäßig in einem höheren Prozentsatz eingesetzt werden.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0057]** Zum Vergleich werden andere Zusätze (Mischungen von linearen Alkylbenzolsulfonaten und Fettsäuren sowie weiteren Additiven) zum Genapol® OA070 untersucht, wobei als Trägermaterial wieder Laundrosil® DGA eingesetzt wurde.

**[0058]** Die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgelistet.

Tabelle II

Probe	Trägersystem	Tensidgehalt Gew.-%	Löslichkeit [%]
g)	Genapol® OA 070 mit 10 Gew.-% Polyglykol 200	39	77
h)	Genapol® OA 070 mit 10 Gew.-% Polyglykol 4000	39	81
i)	Genapol OA 070 90 Gew.-% Ufacid® K 5 Gew.-% Radiazid® 0067 (Fettsäure Totalfina) 5 Gew.-%	40	23
j)	Genapol® OA 070 9 Gew.-Teile Ufasan® 65 0,74 Gew.-Teile Radiazid® 0067 (Fettsäure Totalfina) 0,5 Gew.-Teile	40	35

**[0059]** Die Vergleichsproben g) und h) zeigen für den Fall des Bentonits als Trägermaterial ohne Zusatz von linearen Alkylbenzolsulfonaten, dass die Löslichkeit der Granulate in nichtionischen Tensiden durch den Zusatz von Polyglykolen nach dem Stand der Technik zwar erhöht wird; diese haben jedoch den Nachteil, dass sie keine Funktion im Waschprozess haben.

**[0060]** Schließlich zeigt sich, dass ein Ersatz eines Teils der linearen Alkylsulfonate (LAS) durch Fettsäuren, nach dem Stand der Technik (Proben i und j), nicht zu einer Verbesserung der Löslichkeit der Bentonitgranulate führt. Die Löslichkeit ist schlechter als bei der Verwendung der LAS-Verbindung ohne Zusatz. Im Falle des Einsatzes von Ufacid® K ist die Löslichkeit der Granulate mit 5 Gew.-% Ufacid® K sogar auch noch höher als die von Granulaten, die zusätzlich noch die Fettsäure enthalten.

#### Beispiel 2

**[0061]** Laundrosil® DGA/Soda-Mischungen mit unterschiedlichen Soda-Gehalten wurde mit reinem Genapol OA 070 sowie mit Genapol OA 070 mit einem Zusatz von 10 Gew.-% Ufacid K agglomeriert.

**[0062]** Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle III aufgelistet. Die Tabelle zeigt, dass sich durch Zusatz von insbesondere 10 Gew.-% Ufacid® K zum nichtionischen Tensid Genapol® OA 070 Agglomerate erhalten lassen, die eine wesentlich höhere Löslichkeit als die Agglomerate mit 100 Gew.-% Niotensid aufweisen. Die Tabelle zeigt weiterhin, dass bis 10 Gew.-% Soda in die Agglomerate eingebaut werden können, ohne dass sich der Tensidgehalt bzw. die Löslichkeit bei Zusätzen von 10 Gew.-% Ufacid® K wesentlich verändern.

Tabelle III

Träger	Tensidsystem		Tensidgehalt [Gew.-%]	Löslichkeit [%]
	Genapol OA 070	Ufacid K		
Laundrosil® DGA (Vergleichwert aus Bsp. 1)	100 Gew.-%	--	34	24
Laundrosil® DGA + 5 Gew.-% Soda	90 Gew.-%	10 Gew.-%	37,2	67,2
Laundrosil® DGA + 10 Gew.-% Soda	90 Gew.-%	--	38,0	31,3
Laundrosil® DGA + 10 Gew.-% Soda	90 Gew.-%	10 Gew.-%	36,8	63,2
Laundrosil® DGA + 20 Gew.-% Soda	90 Gew.-%	10 Gew.-%	36,4	50
Laundrosil® DGA + 30 Gew.-% Soda	90 Gew.-%	10 Gew.-%	34	44

**[0063]** Durch Zusätze bis 30 Gew.-% Soda wird zwar das Tensidaufnahmevermögen der Granulate kaum verringert, jedoch zeigt sich, dass abgesehen von mehr als 10 Gew.-% Soda eine drastische Verminderung der Löslichkeit der Granulate eintritt, selbst wenn diese 10 Gew.-% Ufacid K im Tensidsystem enthalten. Dies zeigt, dass man den Soda-gehalt solcher Granulate möglichst auf etwa 10 Gew.-% begrenzen sollte.

### Beispiel 3

**[0064]** Laundrosil® DGA und Wessalith® XD (Degussa AG ; ein Zeolith X) wurden in einem Gewichtsverhältnis von 1:2 mit den in Tabelle IV aufgelisteten Tensiden agglomeriert. Zunächst wurde reines Genapol® OA 070 eingesetzt. In weiteren Proben wurden jeweils 5, 10 und 15 Gew.-% Marlon® AS<sub>3</sub> zugesetzt. Alle Granulate haben denselben Tensidgehalt. Zur Bestimmung der Löslichkeit werden die Granulate mit 10 Gew.-% Wessalith D beschichtet und auf Größen von 0,4 bis 1,6 mm abgesiebt. Man beobachtet einen drastischen Anstieg der Löslichkeit, insbesondere bei einem Zusatz von 5 Gew.-% Marlon® AS<sub>3</sub> (Anstieg von 22 auf 81 Gew.-%). Die Löslichkeit kann bei einer Erhöhung des Marlon AS<sub>3</sub>-Gehaltes von 5 auf 15 Gew.-% auf Werte bis zu 96 Gew.-% gesteigert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Löslichkeit von Granulaten mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden, die als Hauptträgerkomponente Zeolithe enthalten, bereits durch einen geringen Zusatz von Alkylbenzolsulfonsäure drastisch verbessert werden kann.

Tabelle IV

Tensidsystem		Tensidgehalt [Gew.-%]	Löslichkeit [%]
Genapol® OA 070 [Gew.-%]	Marlon® AS <sub>3</sub> [Gew.-%]		
100	0	43	22
95	5	43	81
90	10	43	93
85	15	43	96

### Vergleichsbeispiel 2

**[0065]** Zum Vergleich wurden Agglomerate nach dem gleichen Verfahren und mit den gleichen Trägermaterialien hergestellt, die bekannte Zusätze enthalten, welche die Gelbildung beim Auflösen der Granulate unterdrücken und deren Löslichkeit verbessern sollen. Es sind dies das Alkylpolyglykosid Glucopton® 600 CSUP von Henkel/ Cognis, Polyglykol 200 und Polyglykol 4000 von Clariant sowie Pluriol® ES 9985 von BASF. Bei dem letzten Produkt handelt es sich um ein modifiziertes Polyalkylenglykol, das laut Hersteller die Gelbildung bei nichtionischen Tensiden vermindert. Die Ergebnisse sind in Tabelle V aufgelistet.

Tabelle V

Tensidsystem		Tensidgehalt	Löslichkeit
Genapol® OA 070	Glucopton® 600 CSUP		
90	10	40	42



Tabelle V (fortgesetzt)

Tensidsystem		Tensidgehalt	Löslichkeit
Genapol® OA 070	Glucopon® 600 CSUP		
85	15	40	40
Genapol® OA 070	Polyglykol 200		
85	15	34	61
Genapol® OA 070	Polyglykol 4000		
85	15	31.6	60
Genapol® OA 070	Pluriol ES 9985		
90	10	36	70

**[0066]** Vergleicht man die Ergebnisse bezüglich der Löslichkeiten in den Tabellen IV und V, so wird deutlich, dass die erfindungsgemäßen Granulatzusammensetzungen bei gleichen oder höheren Gehalten an nichtionischen Tensiden eine gegenüber dem Stand der Technik drastisch erhöhte Löslichkeit haben. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen den Vorteil auf, dass die Löslichkeitsverbesserung durch Kombination mit einem Tensid erzielt wird. Dadurch entfällt die Verwendung von Zusätzen, wie Polyethylenglykol, die keine Funktion im Waschprozess haben und die, wie die Tabellen zeigen, zusätzlich noch den Niotensidgehalt der Granulate vermindern.

#### Vergleichsbeispiel 3

**[0067]** Bei den folgenden Vergleichsgranulaten wurde den nichtionischen Tensiden kein anionisches Tensid zugesetzt. Stattdessen wurde untersucht, ob sich eine ähnliche löslichkeitserhöhende Wirkung dadurch erzielen lässt, dass man mikrokristalline Cellulose als Zerfallsförderer in die Granulate einbaut.

**[0068]** Als Zerfallsförderer wurde eine mikrokristalline Cellulose (Vivapur® 101 der Firma Rettenmaier) verwendet. Die Granulate wurden wie in den vorherigen Beispielen mit einem Eirich-Mischer hergestellt und mit 10 Gew.-% Wessalith P bzw. im Fall der Verwendung von Wessalith XD als Träger mit 10 Gew.-% Wessalith XD beschichtet und auf Größen von 0,4 bis 1,6 mm abgesiebt. Die Löslichkeit wurde wie in den vorangegangenen Beispielen bestimmt. Die Zusammensetzung der drei Granulate ist in der folgenden Tabelle VI zusammen mit dem Tensidgehalt (bezogen auf Genapol® OA 070) und der Löslichkeit aufgelistet. Der Gehalt der drei Granulate an mikrokristalliner Cellulose lag dabei zwischen 5,9 und 6,4 Gew.-%.

Tabelle VI

Träger [Gew.-%]			Zerfallsförderer Vivapur® 101 [Gew.-%]	Tensidgehalt (Genapol® OA070) [Gew.-%]	Löslichkeit [%]
Laundrosil® DGA	Leichte Soda	Wessalith®XD			
58	--	--	6.4	36	25
54.6	3.2	--	6.4	35.8	26
17.9	--	35.4	5.9	41	47

**[0069]** Es zeigt sich bei der ersten Probe, dass ein Zusatz von 6,4 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose zu Laundrosil® DGA den Tensidgehalt der Granulate nicht merklich verändert. Die Löslichkeit wird in diesem Falle nicht erhöht. Ähnlich gering bleibt die Löslichkeit bei Granulaten, die zusätzlich noch geringe Mengen an Soda enthalten (Probe 2). Hier ist die Löslichkeit ähnlich gering. Allein in der Probe 3, in der Wessalith XD und Laundrosil® DGA im Verhältnis 2:1 als Basisträgermaterial eingesetzt wurden (siehe auch Beispiel 3) wird durch den Zusatz von 5,9 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose die Löslichkeit der Granulate von 22 auf 47 Gew.-% erhöht. Diese Löslichkeitserhöhung fällt jedoch wesentlich geringer aus als die, welche durch einen Zusatz von 5 Gew.-% linearem Alkylbenzolsulfonat erzielt werden kann. Dort wurde eine Löslichkeit von 81 Gew.-% bei etwas höherem Tensidgehalt erreicht, ohne dass ein Material zugesetzt werden muss, welches keine Funktion im Waschprozess hat.

Beispiel 5

**[0070]** In diesem Beispiel werden erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit Tensidgehalten über 35% beschreiben, die auf Trägermaterialien aus Mischungen von Bentonit, Zeolithen und Fällungskieselsäuren basieren.

**[0071]** Als Träger wurde eine Mischung aus Wessalith P, Sipernat® 22 und Laundrosil® DGA im Gewichtsverhältnis 4:1:1 (66,7 Gew.-% Wessalith P, 16,7 Gew.-% Laundrosil® DGA, 16,7 Gew.-% Sipernat® 22) eingesetzt. Es wurde dabei immer mit Ansätzen von 600 g gearbeitet.

**[0072]** Das Verhalten der unterschiedlichen Tensidsysteme in festen Granulaten ist in Tabelle VII aufgeführt:

Tabelle VII

Tensidsystem		Gehalt an Tensid(en) (+ Zusatz)	Löslichkeit
Niotensid	anionisches Tensid bzw. Zusatz	[%]	[%]
Genapol® OA 070	--	42	45,3
9 Teile Genapol® OA 070	1,54 Teile Ufasan® 65	41	83
9 Teile Genapol® OA 070	1 Teil Ufacid® K	40	90
9 Teile Genapol® OA 070	1 Teil Polyglykol® 200 (Clariant)	42	50
9 Teile Genapol® OA 070	1 Teil Glucopon® 600 CSUP	40	42
9 Teile Genapol® OA 070	1 Teil Pluriol® ES 9985	40	40

**[0073]** Glucopon® 600 CSUP ließ sich nicht stabil mit Genapol OA 070 mischen. Es traten bereits nach kurzer Zeit Absetzeffekt ein. Die Beispiele zeigen deutlich die verbesserte Löslichkeit der Granulate bei einem Zusatz von linearen Alkylbenzolsulfonaten. Diese ist deutlich höher als bei einem Zusatz der nach dem Stand der Technik bekannten Additive.

**[0074]** Dies zeigt noch einmal deutlich den synergistischen Effekt von linearen Alkylbenzolsulfonaten auf die Löslichkeit der bentonithaltigen Granulate, die möglicherweise dadurch erklärt werden kann, dass sich die LAS wegen ihrer Ladung an die Kanten der Bentonitplättchen setzt und dadurch die Ausbildung einer Kartenhausstruktur beim Auflösen stört. Dadurch wird die Viskosität der bentonithaltigen Träger/Tensidmischung beim Auflösen verringert.

Beispiel 6

**[0075]** Analog zu den vorangegangenen Beispielen wurde eine Mischung aus einem amorphen Alumosilicat (Alusil® ET von Crosfield, Eijsden) und dem Bentonit Laundrosil® DGA im Verhältnis von 1 : 1 eingesetzt. Unter den in den vorangegangenen Beispiel angeführten Bedingungen lassen sich Granulate mit einem Tensidgehalt von 50 Gew.-% erhalten. Setzt man hier reines Genapol® OA 070 ein, so zeigen die Granulate eine Löslichkeit von lediglich 27 Gew.-%. Durch Zusatz von 10 Gew.-% Ufacid® K steigt diese auf 84% an.

Beispiel 7

**[0076]** Eine Trägermischung aus:

- 25 Gew.-% Laundrosil®DGA
- 25 Gew.-% Trinatriumcitrat
- 50 Gew.-% Sipernat 22®

wird zur Herstellung Niotensid-Granulaten mit Delydol®LT7 (Alkoholethoxylat 7EO; Hersteller Cognis) unter den vorher angegebenen Bedingungen granuliert. Der Tensidgehalt des Granulats beträgt 56 Gew.-%. Das Granulat weist einen Anteil von 87 Gew.-% an löslichen Bestandteilen nach der vorher beschriebenen Testmethode auf. Durch Zusatz von 15 Gew.-% Ufacid K® (Unger) lassen sich Granulate mit dem gleichen Gesamttensidgehalt herstellen. Die Löslichkeit wird dabei auf 97% erhöht.

**Patentansprüche**

1. Waschmittelzusatz in Granulatform, enthaltend

- a) mindestens einen festen silicatischen Träger
- b) mehr als etwa 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e),
- c) mindestens ein anionisches Tensid, wobei der Waschmittelzusatz keine Dispergierhilfsmittel oder Struktur-

5

2. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Teil des anionischen Tensids bei der Herstellung in der Säureform (protonierten Form) vorliegt.

10

3. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** etwa 40 bis. 100 Gew.-%, insbesondere etwa 60 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 80 bis 100 Gew.-% des anionischen Tensids bei der Herstellung in der Säureform vorliegen.

15

4. Waschmittelzusatz nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als nichtionisches Tensid Alkoholethoxylate bzw. deren Derivate eingesetzt werden.

5. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als anionische (s) Tensid(e) Alkylsulfate, Alkylsulfonate und/oder Alkoholethersulfate, vorzugsweise Alkylsulfonate, insbesondere lineare Alkylsulfonate (LAS), in der Säureform verwendet werden.

20

6. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er etwa 0,1 bis 20 Gew.-% lineares Alkylbenzolsulfonat enthält.

25

7. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Agglomeratteilchen eine Größe von etwa 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise etwa 0,1 bis 1,9 mm, insbesondere etwa 0,4 bis 1,6 mm aufweisen.

8. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Agglomeratteilchen eine Schüttdichte von etwa 400 bis 1000 g/l aufweisen.

30

9. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als festen silicatischen Träger, ein Schichtsilicat, eine gefällte Kieselsäure und/oder einen Zeolith enthält.

10. Waschmittelzusatz nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsilicat einen Bentonit und/oder einen Hectorit darstellt.

35

11. Waschmittelzusatz nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zeolith ein Zeolith vom Typ A oder MAP darstellt.

40

12. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zusätzlich eine alkalische Substanz enthält, um die Säureform des nichtionischen Tensids zumindest teilweise zu neutralisieren.

13. Waschmittelzusatz nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die neutralisierende Substanz Soda darstellt.

45

14. Waschmittelzusatz nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sodagehalt bei etwa 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bis etwa 5 bis 30 Gew.-% liegt.

50

15. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zusätzlich ein Alkalisulfat, ein Alkalicitrat, ein Alkalisilicat und/oder Natriumtripolyphosphat enthält.

16. Waschmittelzusatz nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mit einem Rieselhilfsmittel gecoatet ist.

55

17. Waschmittelzusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die Zusammensetzung:

- mindestens 30 Gew.-% Alkoholethoxylat
- bis zu 30% Gew.-% weitere Zusätze, wie Alkalisulfate, Alkalicitrate, Alkalisilicate und/oder Alkalitripolyphos-

phate

- 0,1 bis 15 Gew.-% lineares Alkylbenzolsulfonat
- Rest Trägermischung, die folgende Hauptkomponenten enthält

5                    5 - 100 Gew.-Teile Bentonit  
                      0 - 80 Gew.-Teile gefällte Kieselsäure  
                      0 - 95 Gew.-Teile Zeolithe

10                    18. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittelzusatzes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der feste silicatische Träger während der Agglomeration in einem Intensivmischer mit einem Gemisch aus dem(den) nichtionischen Tensid(en) und dem(den) anionischen Tensid(en) beaufschlagt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Granulate gegebenenfalls trocknet.

15                    20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Waschmittelzusatz nach der Agglomeration mit einem pulverförmigen, anorganischen Rieselhilfsmittel beschichtet.

20                    21. Verwendung eines anionischen Tensids in der Säureform (protonierten Form) zur Erhöhung der Löslichkeit eines Waschmittelzusatzes in Granulatform, der mindestens etwa 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) und mindestens einen silicatischen Träger enthält.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 00 6115

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 97 03165 A (HENKEL KGAA) 30. Januar 1997 (1997-01-30)  * Seite 9, Absatz 3; Ansprüche 1-8; Beispiel 3 *	1,4,5, 7-9,11, 15,16	C11D1/83 C11D3/12 C11D17/00 C11D11/00
X	WO 01 46375 A (HENKEL KGAA) 28. Juni 2001 (2001-06-28) * Seite 10, Absatz 5 - Seite 12, Absatz 3; Ansprüche 1-8; Beispiel B *	1,5,7-9, 15,18-20	
X	DE 199 44 221 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 29. März 2001 (2001-03-29) * Anspruch 8; Beispiele H2, *	1,7,15	
X	DE 42 16 775 A (HENKEL KGAA) 25. November 1993 (1993-11-25) * Ansprüche 1,7,9-12; Tabelle 1 *	1,5,7-9	
X	DE 196 01 841 A (HENKEL KGAA) 24. Juli 1997 (1997-07-24) * Seite 5, Zeile 60 - Seite 6, Zeile 9; Anspruch 1 *	1,7-9, 18-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
D,X	DE 197 57 216 A (HENKEL KGAA) 24. Juni 1999 (1999-06-24) * Seite 4, Zeile 32-36; Ansprüche 1-10 *	1,4-9, 11,16,18	C11D
Y	US 5 736 501 A (TOYODA KOJI ET AL) 7. April 1998 (1998-04-07)  * Spalte 8, Zeile 27-48; Ansprüche 1-29 *	1-9, 11-16, 18-21	
Y	WO 97 17422 A (KAO CORP) 15. Mai 1997 (1997-05-15)  * Seite 91, Zeile 16-25; Ansprüche 1-46 *	1-9, 11-16, 18-21	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. Juli 2003</b>	Prüfer <b>Klier, E</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 00 6115

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-07-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9703165	A	30-01-1997	DE 19524464 A1	16-01-1997
			AU 6516096 A	10-02-1997
			DE 59603236 D1	04-11-1999
			WO 9703165 A1	30-01-1997
			EP 0837923 A1	29-04-1998
			ES 2138826 T3	16-01-2000
			US 6030937 A	29-02-2000
WO 0146375	A	28-06-2001	DE 19961333 A1	05-07-2001
			AU 2672401 A	03-07-2001
			CA 2328690 A1	17-06-2001
			WO 0146375 A1	28-06-2001
			US 2002022584 A1	21-02-2002
DE 19944221	A	29-03-2001	DE 19944221 A1	29-03-2001
DE 4216775	A	25-11-1993	DE 4216775 A1	25-11-1993
			AT 139559 T	15-07-1996
			DE 59303031 D1	25-07-1996
			WO 9323514 A1	25-11-1993
			EP 0642573 A1	15-03-1995
			ES 2088673 T3	16-08-1996
			JP 7508773 T	28-09-1995
DE 19601841	A	24-07-1997	DE 19601841 A1	24-07-1997
DE 19757216	A	24-06-1999	DE 19757216 A1	24-06-1999
			WO 9932591 A1	01-07-1999
			EP 1042439 A1	11-10-2000
			JP 2001527126 T	25-12-2001
US 5736501	A	07-04-1998	CN 1123321 A ,B	29-05-1996
			DE 19529298 A1	15-02-1996
			GB 2294056 A ,B	17-04-1996
			JP 2936220 B2	23-08-1999
			JP 9059699 A	04-03-1997
			US 5945395 A	31-08-1999
WO 9717422	A	15-05-1997	DE 69615213 D1	18-10-2001
			DE 69615213 T2	13-06-2002
			EP 0862611 A1	09-09-1998
			WO 9717422 A1	15-05-1997
			JP 3008266 B2	14-02-2000
			JP 9194878 A	29-07-1997
			TW 421672 B	11-02-2001
			US 6521585 B1	18-02-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82