



(11)

EP 1 807 498 B2

(12)

## NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
20.02.2019 Patentblatt 2019/08

(51) Int Cl.:  
**C11D 17/06** (2006.01)  
**C11D 11/00** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
28.11.2012 Patentblatt 2012/48

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2005/011370**

(21) Anmeldenummer: **05800573.7**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2006/048142 (11.05.2006 Gazette 2006/19)**

(22) Anmeldetag: **22.10.2005**

### (54) HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR GRANULATE / AGGLOMERATE FÜR WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

PROCESS FOR THE PREPARATION OF GRANULATES / AGGLOMERATES FOR DETERGENT COMPOSITIONS

PROCEDE DE PREPARATION DES GRANULES / AGGLOMERATS POUR COMPOSITIONS DETERGENTES

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

(30) Priorität: **02.11.2004 DE 102004053385  
29.07.2005 DE 102005036346**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.07.2007 Patentblatt 2007/29**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **RÄHSE, Wilfried  
40589 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 179 264 EP-A- 1 186 652  
EP-A- 1 340 806 EP-B1- 0 686 186  
WO-A-02/078737 WO-A1-90/09428  
WO-A1-97/39116 WO-A1-03/055967  
WO-A1-2009/030632 WO-A1-2009/115392  
WO-A2-02/36801 WO-A2-2008/028896  
DE-A1- 10 338 428 DE-A1- 19 953 057  
DE-A1-102007 011 236 DE-A1-102008 010 429  
US-A- 4 106 991 US-A- 4 876 198  
US-A- 5 139 693 US-A- 5 733 763  
US-A1- 2004 106 182**

- <<**N O N - C I T E D D O C U M E N T**>>
- <<**N O N - C I T E D D O C U M E N T**>>  
"SPESWHITE DATENBLATT", ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY,
- <<**N O N - C I T E D D O C U M E N T**>> "ENGLISH CHINA CLAYS", WIKIPEDIA, 2 January 2015 (2015-01-02),

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten bzw. Agglomeraten für Wasch- oder Reinigungsmittel. Die betreffenden Aggregate/Agglomerate/Granulate können in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Industrie vorteilhaft genutzt und eingesetzt werden.

**[0002]** Die Vorteile einer modernen Industriegesellschaft, welche unter anderem in allen möglichen technischen Errungenschaften manifest werden, welche das Leben der Menschen einfacher und schöner machen, können trotz allen Fortschritts zumindest temporär und hypothetisch immer noch viele Belastungen für Mensch und Umwelt mit sich bringen. Obwohl die singulären Belastungen für sich genommen für das System "Mensch" oder das System "Umwelt" in den allermeisten Fällen nicht zu einer Systembeeinträchtigung führen, so können doch im ungünstigsten Falle bei einer Akkumulation von Belastungen, insbesondere gleichgerichteten Belastungen im Einzelfall Systembeeinträchtigungen auftreten. Aus diesem Grunde ist zumindest die nachhaltig wirtschaftende Industrie stets bemüht, ihre Produkte und Technologien so zu vervollkommen, daß damit einhergehende Risiken für Mensch und Umwelt immer weiter reduziert werden und idealerweise sogar ausgeschlossen werden können. Zumindest wird angestrebt, Beiträge zur Vervollkommnung der Produkte und Technologien hervorzubringen.

**[0003]** Ein bedeutendes Beispiel des technischen Fortschritts stellen die nun seit vielen Jahrzehnten gemeingebrauchlichen Wasch- und Reinigungsmittel dar. Beinahe jeder Mensch der modernen Industriegesellschaft, zumindest aber jene, welche ihrer textile Kleidung selber waschen, kommen schätzungsweise zumindest 1 bis 2 mal pro Woche mit Wasch- und Reinigungsmitteln in Kontakt.

**[0004]** Infolge des zumindest hypothetisch anzunehmenden Inkontaktkommens mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel, ist es seit langem das praktizierte Streben der betreffenden Industrie, ihre Produkte so zu gestalten, daß z.B. auch besonders empfindliche bzw. zu Allergien neigenden Personen, beispielsweise auch solche mit Prädisposition zu Hautirritationen, die Produkte sorgenfrei anwenden können.

**[0005]** Um beispielsweise die Handhabung der Wasch- oder Reinigungsmittel besonders sicher zu gestalten, wurden z.B. sogenannte Pouches entwickelt. Das sind Angebotsformen, bei welchen das eigentliche Wasch- oder Reinigungsmittel, in Folien eingepackt ist, und zwar in einer solchen Menge, das sogenannte Einmal-Portionen vorliegen. Der Verbraucher kann nun also einen solchen Pouch hernehmen und in die Waschtrommel legen und ist der manuellen Dosierung des Waschoder Reinigungsmittels entbunden. Dadurch ist gewährleistet, daß der Verbraucher sich nicht mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel kontaminieren kann, z.B. in dem er es sich infolge eines unglücklichen Geschickes über die Hände schüttet.

**[0006]** Ein bedeutender Nachteil einer solchen Technologie besteht allerdings darin, daß die individuelle Dosierbarkeit bei der Verwendung von Pouches mehr oder weniger verloren geht. Der Verbraucher kann sich nur überlegen, ob er nun 1 oder aber 2 Pouches zur Wäsche geben möchte, eine Feinjustierung der Dosierung ist allerdings nicht möglich. Aus diesem Grunde vermeiden Verbraucher oftmals die Anwendung der Pouches, um die Dosierungshoheit zu behalten.

**[0007]** EP 179 264 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer körnigen Waschmittelkomponente mit einem Gehalt an (a) alkoxylierten nichtionischen Tensiden, (b) anorganischen Trägersubstanzen, (c) sonstigen organischen Waschhilfsstoffen und (d) adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenem Wasser, wobei man zwecks Herstellung der Waschmittelkomponente einen wässrigen Ansatz mittels Düsen unter einem Druck in einen Trockenturm versprüht. Nach der dort beschriebenen Vorgehensweise resultiert ein sprühgetrocknetes Pulver.

**[0008]** In US 5,139,693 werden ebenfalls Sprühgetrocknungsprozesse bzw. Sprühgetrocknungspulver beschrieben.

**[0009]** EP 1 186 652 A1 beschreibt die Herstellung von Pellets, wobei eine Aufschlämmung unter Verwendung eines Gegenstromsprühgetrockners getrocknet wird und das resultierende Pulver dann zusammen mit weiteren Bestandteilen einem kontinuierlichen Kneter zugeführt und danach pelletisiert wird. Die resultierenden Pellets haben keine Kern-Schale-Natur. Diese Pellets werden dann einem Pulverisierungs- und Granulierungsverfahren unterworfen und auch auf andere Weise weiterbehandelt.

**[0010]** In WO 02/078737 A1 wird beschrieben, wie Saccharose-Partikel mit einer wässrigen Protease-Lösung, die ferner noch Saccharose sowie Maisstärke umfasst, besprührt werden, so dass beschichtete Saccharose-Partikel resultieren. Diese Partikel werden dann weiterhin mit einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat besprührt und dann noch weiter mit einer wässrigen Lösung besprührt, die Titandioxid, Methylcellulose und andere Bestandteile umfasst. Die resultierenden Partikel weisen mehr als 5 Gew.-% an Enzymen auf.

**[0011]** Vor diesem Hintergrund bestand deshalb die an die vorliegende Erfindung gestellte Aufgabe darin, eine Angebotsform auf dem Feld der Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, welche das Verbraucherbedürfnis eines erhöhten Sicherheitskomforts bei der Anwendung befriedigt.

**[0012]** Der Vorteil der Erfindung liegt in dem erhöhten Sicherheitskomfort für den Verbraucher bei der Anwendung. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel können wie andere disperse Feststoffsysteme bei ihrer Handhabung, wie z.B. beim Lagern oder Abfüllen, Staub freisetzen. Im ungünstigsten Fall können derart freigesetzte Stäube die Gesundheit des Menschen gefährden bzw. beeinträchtigen, z.B. indem man unbeabsichtigt größere Staubmengen einatmet. Schon bei einfachen Umfüllvorgängen kann es nämlich zu einer unerwünschten Staubfreisetzung kommen. Im Rahmen der

vorliegenden Erfindung ist die Staubbungsneigung des Wasch- oder Reinigungsmittels allerdings minimiert, so daß das z.B. die Gefahr des Einatmens von Staub gegen Null tendiert.

[0013] Insofern ist diese Erfindung von großer Bedeutung, da sie das Konzept verwirklicht, Staub schon vor der Entstehung zu bekämpfen. Dies ist die sicherste Methode, um eine mit Staub einhergehende, wie auch immer geartete Gesundheitsgefährdung des Menschen konsequent zu verhindern.

[0014] Bei der im Rahmen der Erfindung anzuwendenden Elutriationsmethode werden 60 g des Granulates/Agglomerates auf einer Glasfritte (Glasfritte der Firma Robu, Typ:Por 2, Porengröße 40-100 $\mu\text{m}$ ) in einem großen Glasrohr (Rohrhöhe 180 cm; Rohrdurchmesser 3,3 cm) plaziert und für 40 Minuten wird mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,8 m/s Luft (entfeuchtete Raumluft mit Feuchtigkeitsgehalt von 0,01 g/m<sup>3</sup> korrespondierend mit einem Taupunkt von circa -60°C ; Temperatur der Luft T=20°C ± 2°C) durch die Granulate/Agglomerate geleitet (Luftmenge: 2,4 m<sup>3</sup>/h; Differenzdruck: 100 mm WS; Regelung mit einer Vakuumpumpe). Der Luftstrom durch die Granulate/Agglomerate führt dazu, daß diese aufgewirbelt werden. Der dabei gebildete Staub wird von dem Luftstrom fortgetragen und auf einem Filter (Filter der Firma Whatman; Typ:Glasfaser Mikrofilter GF/C Circles; Porengröße 1,2 $\mu\text{m}$ : 150mm Durchmesser) gesammelt. Die Staub-Masse kann dann gravimetrisch quantitativ bestimmt werden. Dabei erfolgt die Staubbestimmung mit der Elutriationsmethode stets als Mehrfachbestimmung, zumindest als Dreifachbestimmung, vorzugsweise als Vierfach-, Fünffach- oder Sechsachbestimmung, wobei der Mittelwert aus den Mehrfachbestimmungen als Meßwert (Staubwert) dient. Man erhält den Staubwert (synonym: Staubanteil) in mg bezogen auf 60 g Granulat/Agglomerat. Die Angabe, daß der Staubwert (Staubanteil) "im Mittel" kleiner als z.B. 2000 mg/60 g ist, soll kennzeichnen, daß der Staubwert (Staubanteil) das Resultat einer Mehrfachbestimmung ist, daß also die Elutriationsmethode mehrfach angewendet wurde, um den Staubwert (Staubanteil) zu erhalten. Die Elutriationsmethode simuliert die Staubbildung von Granulaten/Agglomeraten, wie sie bei leichter Beanspruchung, z.B. beim Umfüllen, anfällt. Die Elutriationsmethode ist also die Methode der Wahl, um jene Beanspruchungen und Verhältnisse zu erfassen, welche üblicherweise im Verbraucherhaushalt gegenwärtig sind.

[0015] Für zusätzliche Details zu diesem allgemeinbekannten Verfahren siehe z.B. "Enzymes In Detergency", ed. Jan H. van Ee, et al., Chpt. 15, pgs. 310-312 (Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. (1997)), und die dortigen Literaturverweise oder die entsprechende Patentliteratur.

[0016] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Gegenstandes liegt in einer gegenüber herkömmlichen Produkten verbesserten Stabilität und verbesserter Lagerfähigkeit der Granulate/- Agglomerate.

[0017] Der Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbau von Granulaten in einem Mischer/Granulator durch Vorlage eines teilchenförmiges Materials im folgenden" vorzulegende Partikel" genannt, welches unter Zugabe von Granulierhilfsmittel und von weiterem teilchenförmigen Material im folgenden" zuzugebende Partikel" genannt, granuliert/agglomeriert wird, wobei

- a) die vorzulegenden Partikel eine weitestgehend einheitliche Teilchengröße aufweisen,
- b) die zuzugebenden Partikel einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  aufweisen, der maximal ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, wobei der Partikeldurchmesser  $d_{50}$  der zuzugebenden Partikeln vorzugsweise im Bereich von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  liegt,
- c) die zuzugebenden Partikel zusammen mit einem Granulierhilfsmittel vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens einer Minute zugegeben werden,
- d) die zuzugebenden Partikel über einen Mahlprozess erzeugt werden,

wobei die vorzulegenden Granulate, die zuzugebenden Granulate und/oder die Granulierhilfsmittel Inhaltsstoffe aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel umfassen, wobei die resultierenden Granulate weniger als 5 Gew.-% an Enzymen beinhalten, bezogen auf das gesamte Granulat,

wobei die aufgebauten Granulate nach der Trocknung zur Abtrennung des Gutkorns von Überkorn und Feinanteilen gesiebt und/oder gesichtet werden, wobei das Überkorn und die Feinanteile danach

- a) einem Mahlprozess unterworfen werden, so daß diese Partikel nach dem Mahlen einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  aufweisen, der maximal ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, so daß die resultierenden Partikel vorzugsweise einen Partikeldurchmesser dso von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen und anschließend
- b) diese Partikel als zuzugebende Partikel wieder dem Mischer/Granulator zugeführt werden.

[0018] Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung weitestgehend kugelförmiger und sehr staubarmer oder staubfreier und abriebfester Granulate.

[0019] Nach einer bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich dieses erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß das anfallende Granulat einen Staubanteil (nach der hier beschriebenen Elutriationsmethode) von im Mittel kleiner als 2500 mg/60g, vorzugsweise im Mittel kleiner 2000 mg/60g bei Schüttgewichten des beschichteten Kern-Schale-Aggregats <500 g/l, bzw.

von im Mittel kleiner als 2000 mg/60g, vorzugsweise im Mittel kleiner 1500 mg/60 g bei Schüttgewichten des beschichteten Kern-Schale-Aggregats von 501 bis 700 g/l, bzw.

von im Mittel kleiner als 1500 mg/60g, vorzugsweise im Mittel kleiner 1200 mg/60 g bei Schüttgewichten des beschichteten Kern-Schale-Aggregats von 701 bis 850 g/l, bzw.

5 von im Mittel kleiner als 700 mg/60g, vorzugsweise im Mittel kleiner 600 mg/60 g bei Schüttgewichten des beschichteten Kern-Schale-Aggregats von > 851 g/l aufweist, je nachdem, welches Schüttgewicht das Granulat aufweist.

[0020] Dabei ist es besonders vorteilhaft, daß die spezifische Leistung des Mischers/Granulators weniger als 8 kW/m<sup>3</sup>, vorteilhafterweise weniger als 5 kW/m<sup>3</sup>, vorzugsweise weniger als 3 kW/m<sup>3</sup>, insbesondere weniger als 1,5 kW/m<sup>3</sup> beträgt, was einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entspricht.

10 [0021] Niedrige Energieeinleitung bedeutet einerseits einen wirtschaftlichen Vorteil über den Energieverbrauch, aber insbesondere erfolgt auf diese Weise eine besonders schonende Agglomeration ohne nennenswerte Zerstörung von bereits gebildeten Granulaten.

[0022] Mit dem Begriff des Mischers/Granulators sind vorzugsweise Trommel- und Tellermischer und/oder Wirbelschichtgranulatoren gemeint, aber auch Ein- und Zweiwellenmischer mit schnell bis langsam rotierenden Wellen sowie 15 Zig-Zag-Mischer, insbesondere diskontinuierlich arbeitende Maschinen mit geringer spezifischer Energieeinleitung. Die Partikel im Mischer bewegen sich vorzugsweise über den freien Fall oder durch Einleiten einer Schub-, Wurf- oder Fliehkraft. Bevorzugt werden Freifallmischer eingesetzt. Aus der zugehörigen Fachliteratur sei an dieser Stelle beispielhaft auf, Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik 1, S. 207, Springer 1995, verwiesen. Im weitesten Sinne sind mit dem Begriff des Mischers/Granulators jegliche Geräte, die zum Mischen/Granulieren geeignet sind, gemeint.

20 [0023] Als Granulierhilfsmittel können vorzugsweise Granulationsflüssigkeiten oder aber auch Granulationsschaum eingesetzt werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß ein Granulationsschaum keine Granulationsflüssigkeit ist. Ein Schaum ist ein komplexes Gebilde oder Agglomerat aus gasgefüllten, kugel- oder polyederförmigen Zellen bzw. Blasen, welche durch flüssige, halbflüssige, hochviskose oder feste Zellstege begrenzt werden, aber er ist keine Flüssigkeit. So haben beispielsweise Schäume für gewöhnlich eine wesentlich geringere Dichte als Flüssigkeiten und reagieren beispielsweise ganz anders als Flüssigkeiten auf Kompression oder mechanische Beanspruchung. Als Granulationsflüssigkeiten können vorzugsweise Wasser oder wässrige Lösungen eingesetzt werden, vorteilhafterweise aber auch andere Granulierhilfsmitteln als Wasser, beispielsweise flüssige Niotenside, Polyethylenglycole oder andere organische Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind wässrige Granulationsflüssigkeiten, die beispielsweise Salze, Wasserglas, Alkylpolyglykoside, Kohlenhydrate, natürliche Polymere, synthetische Polymere, z. B. Celluloseether, Stärke, 25 Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol und/oder Biopolymere wie z.B. Xanthan enthalten. Möglich sind auch wasserhaltige organische Lösungsmittel mit gequollenen Polymeren. Möglich sind auch Schmelzen geeigneter Stoffe,

[0024] Vorteilhafterweise sind die nach diesem Verfahren hergestellten Granulate frei fließend, nahezu kugelförmig und daher ästhetisch sehr ansprechend. Die Granulate sind auch nach langer Lagerung gut schütt- und rieselfähig und zeigen keine Neigung zum Verklumpen. Vorteilhafterweise bedürfen Sie dazu keiner Abpuderung.

30 [0025] Durch die sehr gut ausgeprägte kugelförmige Gestalt der partikulären Teilchen wird vorteilhafterweise die Kontaktfläche zwischen den einzelnen Partikeln deutlich minimiert. Diese Minimierung der Kontaktfläche zwischen den jeweiligen partikulären Teilchen ist sehr vorteilhaft, denn sie verhindert, daß die Partikel intensiv miteinander in Kontakt treten und dabei interagieren, indem sie beispielsweise miteinander verkleben. Die Wahrscheinlichkeit des Verklebens oder Verbackens ist hier also deutlich reduziert.

40 [0026] Es ist ein weiterer Vorteil dieser Erfindung, daß das erfindungsgemäße Verfahren nur in einem zu vernachlässigendem Maße zu Granulaten führt, deren Durchmesser so gering sind, daß diese in die durch die übrigen partikulären Teilchen ausgebildeten Zwischen- bzw. Hohlräume passen. Die weitestgehende Abwesenheit von im Verhältnis zu den übrigen Partikeln sehr kleinen Granulaten, welche insbesondere einen Durchmesser von weniger als  $0,16 \times d_{50}$  aufweisen, ist deswegen vorteilhaft, da durch Einlagerung kleiner Granulate in die ausgebildeten Hohlräume eine unerwünschte signifikante Kontaktflächenerhöhung zwischen den Partikeln bewirkt würde, was mit vermehrter Interaktion der einzelnen Granulate, welche jedoch zu vermeiden ist, verbunden wäre.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren liegt der Durchmesser  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikel im Bereich von 0,15 bis 5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 2 mm, insbesondere im Bereich von 0,3 bis 1 mm.

50 [0028] Die aus dem Verfahren resultierenden Granulate haben insbesondere dann einen vergleichsweise großen Durchmesser, wenn bereits die vorzulegenden Teilchen einen großen Durchmesser aufweisen, während insbesondere dann eher kleinere Granulate resultieren, wenn bereits die vorzulegenden Teilchen einen eher kleinen Durchmesser aufweisen. Im Hinblick auf die Größe bzw. den Durchmesser der resultierenden Granulate wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Verfahren sowohl im Hinblick auf Granulate mit besonders großen Partikeldurchmessern, beispielsweise mit Durchmessern von oberhalb 2 bis 5 oder bis 10 mm oder größer, als auch bei kleineren partikulären Teilchen im Bereich von 0,3 und 2 mm oder kleiner vorteilhaft ist. Durch die weitestgehend kugelförmige Gestalt der Granulate und durch die gleichmäßige Korngrößenverteilung sind die sich ergebenden Vorteile im wesentlichen unabhängig vom Durchmesser der partikulären Teilchen, da die Kontaktfläche zwischen den einzelnen partikulären Teilchen sehr gering

ist, so daß unerwünschte Wechselwirkungen und Interaktionen zwischen den einzelnen Partikeln minimiert sind.

**[0029]** Die Korngrößenverteilung ist also frei einstellbar, was ein wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist.

**[0030]** Je nach vorgesehener Anwendung der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden Partikel kann es bevorzugt sein, eher kleine partikuläre Teilchen zu erhalten. Vorteilhafterweise werden dann die vorzulegenden Partikel eher klein gewählt. Beispielsweise können sie eine Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 0,4 mm aufweisen. Partikuläre Teilchen mit geringeren Durchmessern besitzen den Vorteil, daß die aus ihnen bestehenden Mittel für gewöhnlich eine hohe Schüttdichte aufweisen. Dies wiederum führt in vorteilhafter Weise zu einer merklichen Reduzierung des Verpackungsvolumens. Des weiteren sind partikuläre Teilchen mit einer relativ geringen Korngröße auch dann von Vorteil, wenn sich diese möglichst rasch lösen sollen, wie dies zum Beispiel mit Blick auf Wasch- und/oder Reinigungsmittel oft erwünscht ist. Erfindungsgemäße eher kleine partikuläre Teilchen verbinden demzufolge in vorteilhafter Weise hohe Schüttgewichte einerseits und gegebenenfalls eine gute Dispergierbarkeit und Löslichkeit - beispielsweise bei der Einspülphase eines Waschpulvers in üblichen Haushaltswaschmaschinen.

**[0031]** Das erfindungsgemäße Konzept bietet aber auch hinsichtlich sehr großer Granulate mit einer Korngröße von beispielsweise bis zu 5 mm im Durchmesser oder bis zu 10 mm im Durchmesser oder sogar darüber hinaus Vorteile, so z.B. eine einfache Dosierung der Granulate. Der Anwender hat beispielsweise die Möglichkeit die Granulate definierter Zusammensetzung, die womöglich unterschiedlich eingefärbt sind, gezielt herauszugreifen, zusammenzustellen und einzusetzen.

**[0032]** Wenn die Korngrößenverteilung der vorzulegenden Partikel eher eng ist, so ist das im Sinne der Erfindung vorteilhaft. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt deshalb das Verhältnis von  $d_{50}$  zu  $d_{90}$  der vorzulegenden Partikel wenigstens 0,5, vorzugsweise wenigstens 0,6, vorteilhafterweise wenigstens 0,75 und insbesondere 0,8, wobei  $d_{50}$  den Medianwert darstellt. Der Medianwert ist als diejenige Partikelgröße definiert, unterhalb und oberhalb derer jeweils 50% der Partikelmenge liegen. Entsprechend liegen bei  $d_{90}$  90% der Partikelmenge unterhalb des Wertes, d.h. 10% darüber. Das Verhältnis  $d_{50} / d_{90}$  nähert sich dem Wert von 1 bei sehr engen Korngrößenverteilungen, bzw. liegt bei breiten Verteilungen deutlich unter 0,5.

**[0033]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Granulierhilfsmittel um einen Granulationsschaum. In diesem Zusammenhang wird ausdrücklich auf die deutsche Offenlegungsschrift DE 101 24 430 A1 der Henkel KGaA verwiesen. In dieser Offenlegungsschrift wird ein Granulationsverfahren beschrieben, bei dem eine fließfähige Komponente mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und dadurch aufgeschäumt und der entstehende Schaum nachfolgend auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben wird. Hierbei erfolgt die Schaumerzeugung unter einem Druck, welcher oberhalb des Druckes in der Granulationsanlage liegt.

**[0034]** Weisen die zuzugebenden Partikel des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  auf, der maximal 1/12, vorzugsweise maximal 1/14, vorteilhafterweise maximal 1/16, in weiter vorteilhafter Weise maximal 1/18, in vorteilhafter Weise maximal 1/20, in noch vorteilhafterer Weise maximal 1/22, in überaus vorteilhafter Weise maximal 1/24 und insbesondere maximal 1/26 des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, so liegt wiederum eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor. Die Reduktion des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  in der beschriebenen Weise führt dazu, daß besonders kugelförmige Granulate/Agglomerate ausgebildet werden. Weisen die zuzugebenden Partikel des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  auf, der im Bereich 3 bis 50 µm, vorzugsweise 4 bis 30 µm, vorteilhafterweise 5 bis 20 µm, insbesondere 6 bis 12 µm liegt, so liegt eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor.

**[0035]** Vorteilhafterweise geht die Reduktion des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  nicht soweit, daß die zuzugebenden Partikel einem Puder gleichzusetzen wären. Die zuzugebenden Partikel sind vorteilhafterweise kein Puder. Nach allgemeinem Verständnis ist Puder eine Art Mehl, d.h. eine Anhäufung von Festteilchen mit einer Teilchengröße vorzugsweise unter 100 nm. Es ist auch aus prozesstechnischen Gründen vorteilhaft, wenn die Partikel eine bestimmte Mindestgröße nicht unterschreiten. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die zuzugebenden Partikel deshalb einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  auf, der vorzugsweise mindestens 1/100, vorteilhafterweise mindestens 1/80, in weiter vorteilhafter Weise mindestens 1/70, in vorteilhafterer Weise mindestens 1/60, in noch vorteilhafterer Weise mindestens 1/50, in überaus vorteilhafter Weise mindestens 1/40 und insbesondere mindestens 1/35 des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt.

**[0036]** Wenn die vorzulegenden Partikel weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 45 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 40 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise 15 bis 35 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, und die zuzugebenden Partikel mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 55 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise mehr als 60 Gew.-%, in noch vorteilhafterer Weise 65 bis 85 Gew.-%, insbesondere 70 bis 80 Gew.-% der am Granulationsvorgang beteiligten Feststoffe ausmachen, dann liegt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor.

**[0037]** Gemäß einer sehr bevorzugten Ausführungsform können die vorzulegenden Partikel auch 5 bis 25 Gew.-% und die zuzugebenden Partikel 75 bis 95 Gew.-% der am Granulationsvorgang beteiligten Feststoffe ausmachen.

**[0038]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die vorzulegenden und die zuzugebenden Partikel durch Aussiebung eines Ausgangsmaterials, vorzugsweise eines einzigen Ausgangsmaterials, er-

halten, wobei die zuzugebenden Partikel durch Mahlen des aus diesem Ausgangsmaterial ausgesiebten Grob- und Feingut erhalten werden, so daß das Partikeldurchmesser-Kriterium gemäß Anspruch 1 erfüllt ist, wobei der Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der zuzugebenden Partikeln vorzugsweise im Bereich von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  liegt.

**[0039]** Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die vorzulegenden und ein Teil der zuzugebenden Partikel durch Aussiebung eines pulverförmigen oder kristallinen Basismaterials oder eines granulären Fertigproduktes, vorzugsweise eines einzigen Materials, erhalten, wobei die zuzugebenden Partikel durch Mahlen des aus diesem Material ausgesiebten Grob- und Feingut und gegebenenfalls weiterer Stoffe erhalten werden, so daß das Partikeldurchmesser-Kriterium gemäß Anspruch 1 erfüllt ist, wobei der Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der zuzugebenden Partikeln also vorzugsweise im Bereich von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  liegt.

**[0040]** Ist der Granulationsvorgang dergestalt, daß die zuzugebenden Partikel und die Granulierhilfsmittel über einen Zeitraum von mindestens 2, vorteilhafterweise von mindestens 3, in vorteilhafterer Weise von mindestens 4, in noch vorteilhafterer Weise von mindestens 5, in überaus vorteilhafterweise von mindestens 6 Minuten zugegeben werden, wobei vorzugsweise ein Zugabezeitraum von 50 Minuten, vorteilhafterweise von 40 Minuten, in vorteilhafterer Weise von 30 Minuten, in noch vorteilhafterer Weise von 20 Minuten, insbesondere von 16 Minuten nicht überschritten wird, so liegt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor.

**[0041]** Eine andere bevorzugte Ausführungsform liegt vor, wenn der Granulationsvorgang dergestalt ist, daß die zuzugebenden Partikel und die Granulierhilfsmittel über einen Zeitraum von maximal 5 Minuten, vorteilhafterweise von maximal 3 Minuten, in vorteilhafterer Weise von maximal 2 Minuten, in noch vorteilhafterer Weise von maximal 1 Minute und insbesondere von maximal 30 Sekunden zugegeben und granuliert werden.

**[0042]** Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Granulat in einem weiteren Verfahrensschritt, in einem Wirbelbett, getrocknet und/oder gekühlt, sowie vorteilhafterweise vor oder nach diesem Verfahrensschritt abgepudert.

**[0043]** Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen auch die zuzugebenden Partikel eine weitestgehend einheitliche Teilchengröße auf, wobei die Korngrößenverteilung dieser Partikel dergestalt ist, daß das Verhältnis von  $d_{50}$  zu  $d_{90}$  der zuzugebenden Partikel wenigstens 0,5, vorzugsweise wenigstens 0,6, insbesondere wenigstens 0,75 beträgt, wobei  $d_{50}$  den Medianwert darstellt.

**[0044]** Erfindungsgemäß ist das Verfahren, bei dem die aufgebauten Granulate nach der Trocknung, zur Abtrennung des Gutkorns von Überkorn und Feinanteilen gesiebt und/oder gesichtet werden, wobei das Überkorn und die Feinanteile danach

- 30 a) einem Mahlprozess unterworfen werden, so daß diese Partikel nach dem Mahlen einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  aufweisen, der maximal ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, wobei die resultierenden Partikel vorzugsweise einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen und anschließend b) diese Partikel als zuzugebende Partikel wieder dem Mischer/Granulator zugeführt werden.

**[0045]** Das ursprüngliche Verfahrensendprodukt besteht aus Gutkorn, Überkorn und Unterkorn (Feinanteile), wobei allerdings die Überkorn- und Unterkornanteile zu vernachlässigen sind. Der Begriff des Gutkorns bezeichnet dabei dasjenige aufgebaute Granulat, dessen Größe bzw. Durchmesser erwünscht ist. Dieser Größenbereich ist ein individueller Bereich, der sich an den Bedürfnissen des Anwenders orientiert und nach Maßgabe der jeweiligen Anforderungen gewählt werden kann. Beim Überkorn handelt es sich um dasjenige aufgebaute Granulat, welches demgegenüber zu grob, d.h. zu groß ist. Beim Unterkorn (Feinanteile) handelt es sich um dasjenige Granulat, welches wiederum zu fein bzw. zu klein ist. Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß Überkorn und Unterkorn bereits im ursprünglichen Verfahrensendprodukt nur einen zu vernachlässigenden Anteil einnehmen.

**[0046]** Ein erfindungsgemäße Verfahren, welches die Schritte

- 45 a) Aussiebvorgang zur Abtrennung eines weitgehend einheitlichen teilchenförmigen Materials im folgenden vorzulegende Partikel genannt von Überkorn und Feinanteilen aus einem Ausgangsmaterial
- b) Mahlen des abgesonderten Überkorns und der Feinanteile, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Komponenten, auf mindestens ein Zehntel des Partikeldurchmessers der vorzulegenden Partikels oder kleiner, um die zuzugebenden Partikel" zu erhalten, so daß diese vorzugsweise einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen
- c) Granulierung/Agglomeration der vorzulegenden Partikel unter Zugabe der zuzugebenden Partikel und Granulierhilfsmittel in einem Mischer/Granulator
- d) Trocknen der Granulate/Agglomerate in einem Wirbelbett
- e) Abtrennung des Gutkorns von Überkorn und Feinanteilen durch Sieben und/oder Sichten
- f) Überführung des Überkorns und der Feinanteile in eine Mühle und Mahlen dieser Partikel auf einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$ , der maximal ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, so daß vorzugsweise Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  erreicht werden und anschließend
- 55 g) Rückführung der gemahlenen Partikel als zuzugebende Partikel in den Mischer/Granulator, umfasst, ist eine

weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

**[0047]** Von besonderer Bedeutung ist der Gegenstand der vorliegenden Erfindung für den Bereich der teilchenförmigen Wasch- und/oder Reinigungsmittel.

**[0048]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die vorzulegenden Granulate, die zuzugebenden Granulate und/oder die Granulierhilfsmittel Inhaltsstoffe aus dem Bereich der Wasch- und/oder Reinigungsmittel.

**[0049]** Wenn die vorzulegenden Granulate und/oder die zuzugebenden Granulate Turmpulverprodukte (Sprühtrocknungsprodukte) und/oder (Roh-)produkte resultierend aus Non-Tower-Technologien (d.h. Produkte, die keine direkten Sprühtrocknungsprodukte sind), vorzugsweise resultierend aus der Granulation in Trommel-, Teller-, Mischer- und Wirbelschichtgranulatoren, sind oder aus diesen hervorgegangen sind, vorzugsweise aus dem gleichen Prozess stammen, dann liegt wiederum eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor.

**[0050]** Die vorzulegenden Partikel und/oder die zuzugebenden Partikel können vorzugsweise auch mittels Extrusion hergestellt werden, insbesondere bevorzugt unter Verwendung eines Zwei-Wellen-Extruders. Hierbei werden zunächst die für das jeweilige partikuläre Teilchen vorgesehenen Rohstoffe gemischt und im Extruder anschließend homogenisiert und plastifiziert. Durch Schneiden der extrudierten Masse am Extruderkopf können beispielsweise vorgeformte Partikel erhalten werden. Erfindungsgemäß geeignete Extrusionsverfahren sind im Stand der Technik bekannt.

**[0051]** Die Herstellung der vorzulegenden Partikel und/oder der zuzugebenden Partikel, vorzugsweise mit definierter Zusammensetzung, kann im weitesten Sinn ganz allgemein nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, d. h. die einzusetzenden Partikel können beispielsweise je nach Bedarf durch Versprühen und anschließendes Trockenverdichten, durch Granulation, Sprühagglomeration oder durch Extrusion erhalten werden.

**[0052]** Vorzugsweise können die vorzulegenden Partikel und/oder die zuzugebenden Partikel in einem dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgelagerten Verfahrensschritt gerundet werden. Insbesondere werden die vorzulegenden Partikel und/oder die zuzugebenden Partikel mit Hilfe eines sogenannten Spheronizers, einer Dreh trommel, einer Dragiertrommel oder eines Dragiertellers gerundet.

**[0053]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den vorzulegenden Partikeln und/oder den zuzugebenden Partikeln um solche, welche nach dem sogenannten Sprühagglomierungsverfahren hergestellt wurden. Beim Sprühagglomierungsverfahren werden die einzusetzenden Partikel in einem Wirbelbett gleichzeitig agglomeriert und getrocknet. Durch das zwiebelartige Aufbringen der Substanzen sowie durch die Bewegung der Teilchen entstehen sehr dichte und runde Partikel, welche sehr vorteilhaft in dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterverarbeitet werden können.

**[0054]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die (als Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens) aufgebauten Granulate im wesentlichen einen mittleren Formfaktor von wenigstens 0,77, vorzugsweise von wenigstens 0,79, vorteilhafterweise von wenigstens 0,81, in weiter vorteilhafter Weise von wenigstens 0,83, in vorteilhafterer Weise von wenigstens 0,85, insbesondere von wenigstens 0,87 auf.

**[0055]** "Im wesentlichen" bedeutet hier insbesondere, daß wenigstens 80%, vorzugsweise wenigstens 90% und in noch vorteilhafter Weise wenigstens 95% der aufgebauten Granulate den eben genannten Formfaktor aufweisen. Bei den aufgebauten Granulaten handelt es sich um die Gesamtheit aus Gutkorn, Überkorn und Unterkorn (Feinanteile), was belegt, daß Über- und Unterkornanteil (Feinanteile) zu vernachlässigen sind.

**[0056]** Der Formfaktor (shape factor) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durch moderne Partikelmeßtechniken mit digitaler Bildverarbeitung präzise bestimmbar. Bei einer typischen Partikelformanalyse, wie sie beispielsweise mit dem Camsizer®-System von Retsch Technology oder auch mit dem KeSizer® der Firma Kemira durchführbar ist, beruht darauf, daß die Partikel bzw. das Schüttgut mit einer Lichtquelle bestrahlt werden und die Partikel als Projektionsflächen erfaßt, digitalisiert und computertechnisch verarbeitet werden. Die Bestimmung der Oberflächenkrümmung erfolgt durch ein optisches Meßverfahren, bei dem der "Schattenwurf" der zu untersuchenden Teile bestimmt wird und in einen entsprechenden Formfaktor umgerechnet wird. Das zugrundeliegende Prinzip zur Bestimmung des Formfaktors wurde beispielsweise von Gordon Rittenhouse in "A visual method of estimating two-dimensional sphericity" im Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, Seiten 79-81 beschrieben.

**[0057]** Die Meßgrenzen dieses optischen Analyseverfahrens betragen 15 µm bzw. 90 mm. Die Zahlenwerte für  $d_{50}$  und  $d_{90}$  sind ebenfalls über das vorgenannte Meßverfahren erhältlich.

**[0058]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung liegt vor, wenn die als Verfahrensendprodukt aufgebauten Granulate in einer möglichst gleichmäßigen Korngrößenverteilung vorliegen, also das Verhältnis von  $d_{50}$  zu  $d_{90}$  möglichst hoch ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis von  $d_{50}$  zu  $d_{90}$  wenigstens 0,5, vorzugsweise wenigstens 0,6, vorteilhafterweise wenigstens 0,75, in weiter vorteilhafter Weise wenigstens 0,8.

**[0059]** Eine bevorzugte Ausführungsform stellt ein Verfahren dar, bei welchem das beim Verfahren resultierende erste Verfahrensendprodukt wiederum als vorzulegende Partikel in der Granulationsstufe eingesetzt wird, um ein größeres und/oder runderes Granulat zu erzeugen.

**[0060]** In einer weiteren erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform werden die aufgebauten Granulate zur zu-

sätzlichen Stabilisierung mit einer teilweisen oder vollständigen, gegebenenfalls mehrschichtigen Umhüllung aus einem zumindest partiell wasserlöslichen Polymermaterial versehen. Anorganische Verbindungen sind ebenfalls geeignet.

Geeignete Polymere sind aus dem Stand der Technik allgemein bekannt, ebenso geeignete anorganische Verbindungen.

**[0061]** In einer weiteren erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, daß es zumindest teilweise, vorzugsweise über alle Stufen, bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird, welche insbesondere im Bereich von 15 bis 75°C liegen, vorzugsweise aber ≥ 20°C, vorteilhafterweise ≥ 25°C sind, insbesondere im Bereich 28-40°C liegen. Ein sehr geeigneter Temperaturbereich für Granulation/Agglomeration liegt bei 25-35°C, für Mahlvorgänge bei 40-50°C, erzielbar durch Einbringen temperierter Luft.

**[0062]** In einer weiteren erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, daß enzymfrei gearbeitet wird, was im Sinne der Erfindung bedeutet, daß das resultierende Granulat/Agglomerat weniger als 5 Gew.-% an Enzymen enthält, bezogen auf das gesamte Granulat/Agglomerat. Insbesondere wird gänzlich enzymfrei gearbeitet, so daß das resultierende Granulat/Agglomerat auch gänzlich enzymfrei ist, also 0 Gew.-% Enzym enthält, bezogen auf das gesamte Granulat/Agglomerat.

**[0063]** Erfindungsgemäß ist es weiterhin vorteilhaft, die Granulate mit einer Umhüllung aus feinen Feststoffen zu umgeben, also abzupudern, beispielsweise um einen Schutz zu erreichen. Die Wahl dieser feinen Feststoffe richtet sich dabei nach der Natur der Granulate und ihrem Verwendungszweck. So sind beispielsweise bei Granulaten aus dem Bereich der Wasch- und/oder Reinigungsmittel Abpuderungsmittel geeignet, die vorzugsweise sehr feinteiligen Zeolith und/oder Silica, insbesondere hydrophobes Silica, enthalten.

**[0064]** Wie bereits erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verfahren hervorragend zur Herstellung entsprechender Wasch- und/oder Reinigungsmittel geeignet.

**[0065]** Dabei kann das Granulat vorzugsweise alle für einen Wasch- und/oder Reinigungsprozeß erforderlichen bzw. gemeinhin üblichen Bestandteile enthalten, so daß ein solches Granulat bereits für sich gesehen ein eigenständiges, vollwertiges und funktionsfähiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel darstellt. Ein erfindungsgemäß aufgebautes Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulat ist also vorzugsweise ein vollwertiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel.

**[0066]** Ebenso bevorzugt ist es aber auch, wenn das Granulat nur einen bestimmten oder mehrere bestimmte Wasch- und/oder Reinigungsmittelbestandteile enthält. Ein solches erfindungsgemäß aufgebautes Granulat wäre dann kein eigenständiges, vollwertiges und funktionsfähiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel, sondern vielmehr eine Wasch- und/oder Reinigungsmittelkomponente. Ein solches Granulat wäre dann mit den weiteren, üblichen Komponenten, welche zur Bildung eines vollwertigen Wasch- und/oder Reinigungsmittels notwendig sind, zu vermengen. Bevorzugt ist es in einem solchen Fall, wenn mindestens 2 oder mehrere erfindungsgemäß aufgebauten Granulate zu einem Wasch- und/oder Reinigungsmittel abgemischt werden und das resultierende vollwertige Wasch und/oder Reinigungsmittel nur aus diesen erfindungsgemäß aufgebauten Granulaten besteht, wobei die verschiedenen Granulate vorzugsweise unterschiedliche Farben aufweisen.

**[0067]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter dem Begriff der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate sowohl vollwertige Wasch- und/oder Reinigungsmittel zu verstehen als auch Wasch- und/oder Reinigungsmittelkomponenten.

**[0068]** Die bei der erfindungsgemäßen Herstellung erzeugten Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate enthalten Bestandteile die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Tenside, Duftstoffe, Farbstoffe, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Gerüststoffe, Stoffe zur Einstellung des pH-Wertes, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, schmutzabweisende Substanzen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, üblichen Inhaltsstoffen und/oder Mischungen davon. Weiterhin können auch alle weiteren, hier nicht explizit genannten, jedoch dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltstoffe in den üblichen Mengen Bestandteile der erfindungsgemäß herzustellenden Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate sein.

**[0069]** Nachfolgend werden einige besonders geeignete Wasch- und/oder Reinigungsmittelbestandteile im einzelnen näher erläutert. Diese Bestandteile können in den Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten selbst enthalten sein und/oder in entsprechenden Beimengungen, die man den Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten gegebenenfalls noch hinzufügen kann, sofern das erforderlich ist, um ein vollwertiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel zu erhalten.

**[0070]** Als Tenside können zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate Anion-, Kation-, Amphi- und/oder Niotenside verwendet werden.

**[0071]** Es können beispielsweise anionische Tenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt werden. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-8</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfogefütsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfetsäuren geeignet. Auch geeignet sind Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis

3 Gew.-%. Insbesondere sind  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

**[0072]** Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

**[0073]** Als Alk(en)ylysulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylysulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen.

**[0074]** Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

**[0075]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0076]** Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Tri-ethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

**[0077]** Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäß herzustellenden Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

**[0078]** Es können auch alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester verwendet werden. Als Niotenside sind  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäure-methylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt. Insbesondere  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können als Tenside eingesetzt werden.

**[0079]** Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft zur erfindungsgemäßen Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten eingesetzt werden kann, sind die Alkypolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkypolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

**[0080]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminioxid, und der Fettsäurealkanolamide können zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten geeignet sein.

**[0081]** Als weitere Tenside kommen zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

**[0082]** Gemini-Tenside zur erfindungsgemäßen Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- und/oder Reinigungsverfahren eignen.

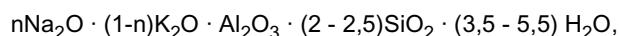
**[0083]** Die erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate können als Gerüststoff bzw. Builder alle üblicherweise in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln, eingesetzten Gerüst-

stoffe enthalten, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, Soda, organische Cobuilder und auch die Phosphate. Zur Vermeidung von partikulären Rückständen auf Textilien, ist es besonders vorteilhaft Builder zu verwenden die vollständig wasserlöslich sind, wie Soda oder dergleichen.

**[0084]** Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

**[0085]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6. Insbesondere bevorzugt sind amorphe Silikate.

**[0086]** Ein verwendbarer feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und der Formel:



entspricht.

**[0087]** Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

**[0088]** Der Gehalt der erfindungsgemäß herstellbaren Granulate an Zeolith beträgt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bis zu 60 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 40 Ges.-% und in weiter vorteilhafter Weise bis zu 30 Gew.-%, wobei es noch vorteilhafter sein kann, wenn maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise maximal 12 Gew.-%, insbesondere maximal 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, beispielsweise 1 bis 8 Gew.-% oder 0 bis 5 Gew.-% enthalten sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate frei von Zeolith.

**[0089]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Granulate nicht nur zeolith- sondern auch phosphatarm. So beträgt der Phosphatgehalt vorteilhafterweise maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise maximal 12 Gew.-%, insbesondere maximal 10 Gew.-%, beispielsweise 1 bis 8 Gew.-% oder 0 bis 5 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt sind Granulate, welche sowohl frei von Zeolith als auch von Phosphat sind.

**[0090]** Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate enthalten sein. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

**[0091]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritoliessigsäure (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.

**[0092]** 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- und/oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

**[0093]** Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

**[0094]** Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische

Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

**[0095]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0096]** Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

**[0097]** Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomerenheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0098]** Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

**[0099]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

**[0100]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0101]** Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Starken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

**[0102]** 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. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0103]** Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 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 bekannt. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0104]** Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamin-disuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glyceridisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325 beschrieben werden.

**[0105]** Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbon-säuren 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 sind bekannt.

**[0106]** Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkan-phosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate

besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Wasch- und/oder Reinigungsmittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein Aminoalkanphosphonate, insbesondere DT-PMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zur Herstellung der Granulate zu verwenden.

**[0107]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

**[0108]** Weitere geeignete Buildersubstanzen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide.

**[0109]** Weitere zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0110]** Zur Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, insbesondere Waschmitteln, können die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate auch saure Salze oder leicht alkalische Salze aufweisen. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder organische Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Citronensäure.

**[0111]** Die erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate können auch Bleichmittel aufweisen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperboratetrhydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyppyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

**[0112]** Es können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel zur Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxsäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

**[0113]** Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkyleroxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoësäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxsäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimido-peroxycapronsäure [Phthalimino-peroxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Dipercysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxy-phthalsäuren, 2-Decylidiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Tere-phthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate eingesetzt werden.

**[0114]** Als Bleichmittel in den erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

**[0115]** Der Gehalt an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulates.

**[0116]** Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren enthalten sein.

**[0117]** Als Bleichaktivatoren zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure 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 acyierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethyldiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylen-glycoldiacetat und 2,5-Di-acetoxy-2,5-dihydrofuran.

**[0118]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate auch sogenannte Bleichkatalysatoren verwendet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-,

V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

**[0119]** Als Bleichaktivatoren können zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate auch die Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam verwendet werden. Die bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate eingesetzt werden.

**[0120]** Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, das den Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten übliche Schauminhibitoren zugesetzt sind. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C18-C24-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethyleniamid.

**[0121]** Als Enzyme kommen zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei.

**[0122]** Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet zur Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten sind solche die aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, 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 alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

**[0123]** Für die erfindungsgemäße Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten kommen neben den vorstehend genannten Enzymen zusätzlich noch Cellulasen in Betracht. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und -Glucosidasen, die auch Cellobiosen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

**[0124]** Der Anteil der Enzyme oder Enzymmischungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, bezogen auf die Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulatzusammensetzung, betragen.

**[0125]** Zusätzlich zu Phosphonaten können die erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können die Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate Natriumformiat enthalten. 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  $H_2B_4O_7$ ).

**[0126]** Die Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulat können auch Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren 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 in den erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten, eingesetzt.

**[0127]** Zusätzlich können zur Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate auch schmutzabweisende Substanzen verwendet werden, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an 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 Polyethylenlykoterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen.

**[0128]** Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, können zur Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate eingesetzt werden. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Den handelsüblichen zur Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate geeigneten Aufhellern gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an, nämlich die Stilben-, Diphenylstilben-, Cumarin-Chinolin-, Diphenylpyrazolingeruppe und die Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in G. Jakobi, A. Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)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 Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

**[0129]** Duftstoffe können den erfindungsgemäß herzustellenden Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Granulate zu verbessern und dem Verbraucher neben der Reinigungsleistung und dem Farbeindruck ein sensorisch "typisches und unverwechselbares" Wasch- und/oder Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl 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, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallylpropionat 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,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phe-nylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Ol. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

**[0130]** Um den Zerfall der erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate in fester Form, beispielsweise in Tablettenform, zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

**[0131]** Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als Sprengmittel bezeichnet werden, 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 Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

**[0132]** Übliche Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate enthalten vorteilhafterweise 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen

auf das Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulat.

**[0133]** Als bevorzugte Desintegrationsmittel die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate geeignet sind, 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  $\beta$ -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 Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel 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 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

**[0134]** Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate 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.

**[0135]** Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate noch weiter zu verbessern, können die Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden, wobei bevorzugt die aufhellerhaltige(n) Phase(n) die Gesamtmenge an Farbstoff(en) enthält/enthalten. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Wasch- und/oder Reinigungsmittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

**[0136]** Bevorzugt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittel sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

**[0137]** Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulat, gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- und/oder Reinigungsmittel.

**[0138]** Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung und sind nicht als Einschränkung anzusehen.

**Beispiele****A) Herstellung eines beschichteten Kern/Schale-Aggregats aus Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen**

[0139] Zur Gewinnung eines Kernmaterials wurde zeolithhaltiges Turmpulver mit Alkylbenzolsulfonat als Aniontensid auf eine Korngröße zwischen 0,6 und 1,4 mm ( $d_{50} = 0,77$  mm) über ein Doppeldecker-Sieb ausgesiebt. Über- und Unterkorn sind gemeinsam mit Natriumcarbonat, Natriumsulfat, TAED und Schauminhibitorkonzentrat auf eine mittlere Korngröße d 50 von 9  $\mu\text{m}$  mit einer Wirbelstrommühle vermahlen worden. Kernmaterial und das vermahlene Gemisch wurden in einen Batch- Lödige- Mischer gegeben. Die Mischung erfolgte über die Pflugscharmischer-Elemente bei einer Froude-Zahl von 6,5. Unter Zugabe der Granulationsflüssigkeit wurden die feinen Teilchen an das Kernmaterial angeklebt. Als Granulationsflüssigkeit ist eine wässrige 25 % ige Sokalan-Lösung (Maleinsäure Acrylsäure Copolymer Natrium Salz (30:70)) eingesetzt worden. Die eigentliche Agglomeration dauerte nur ca. 10 bis 40 Sekunden. Das Wasser der Polymerlösung ist anschließend in einem Wirbelbett wieder entfernt worden. Es erfolgte anschließend eine Siebung des getrockneten Materials auf 0,6 bis 1,4 mm ( $d_{50} = 1,02$  mm;  $d_{90} = 1,32$  mm; Shape factor = Formfaktor =  $Q_3 = 0,87$ ). Ober- und Unterkorn wurden über eine Mühle auf ca. 10  $\mu\text{m}$  heruntergemahlen und wieder in den Granulator zurückgeführt. Das Gutkorn gelangte in einen schonenden Mischer und ist dort mit einem Gemisch aus Nioterisid/Aufheller/Parfüm gecoatet worden.

[0140] Somit resultierte ein beschichtetes Kern-Schale-Aggregat.

[0141] Das beschichtete Kern-Schale-Aggregat wurde anschließend mit gecoateten Enzym-haltigen Teilchen (einheitliche Korngröße d 50 von ca. 0,9 mm) und gecoateten Percarbonat-haltigen Teilchen (einheitliche Korngröße d 50 von ca. 1,0 mm) zu einem Waschmittel vermengt.

[0142] Die Vorteile im Vergleich zu marktgängigen Produkten waren:

Die beschichteten Kern-Schale-Aggregate können nicht entmischen, da sich nahezu alle Bestandteile in jedem Korn befinden. Die beschichteten Kern-Schale-Aggregate sind staubfrei im erfindungsmäßigen Bereich und abriebstabil. Die Teilchen sind nahezu kugelförmig mit entsprechend hohen Formfaktoren. Die Partikelgrößenverteilungen sind relativ eng. Die optische Erscheinung eines einzelnen beschichteten Kern-Schale-Aggregates sowie der Aggregate im Kollektiv sind exzellent. Die beschichteten Kern-Schale-Aggregate weisen hervorragende Pulvereigenschaften hinsichtlich Fließfähigkeit und Lagerstabilität auf.

**B) Es wurde ein Ausgangsgranulat in einem Standardsprührohrtrocknungsverfahren hergestellt.**

[0143] Dieses Ausgangsgranulat bestand aus:

	Natriumaluminiumsilikat	45,74 Gew.-%
35	Talgfettalkohol ethoxyliert (5 Ethoxyeinheiten)	1,24 Gew.-%
	Edenor® ST 1	1,37 Gew.-%
	Alkylbenzolsulfonsäure Natrium Salz	24,70 Gew.-%
	Soda calciniert	3,92 Gew.-%
40	Sokalan® CP 5	8,30 Gew.-%
	Turpinal® 4 NL	1,66 Gew.-%
	Natronlauge	0,47 Gew.-%
	Salze (aus Rohstoffen)	0,72 Gew.-%
45	Wasser	11,88 Gew.-%

wobei Edenor® ST 1 = Palmitinsäure-Stearinsäure-Gemisch (ex Cognis)

Sokalan® CP 5 = Maleinsäure Acrylsäure Copolymer Natrium Salz (ex BASF)

Turpinal® 4 NL = Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure tetra-Natrium Salz

[0144] Dieses Ausgangsgranulat wurde jeweils durch Sieben aufbereitet, so daß weitgehend einheitliche teilchenförmige Materialien erhalten wurden (im folgenden als "vorzulegenden Partikel"), von denen Feinanteile und Überkorn abgetrennt waren. Es wurden insgesamt 3 verschiedene vorzulegende Partikel A, B, C erzeugt, und zwar:

Vorzulegende Partikel A: hier wurden Feinanteile kleiner 0,1 mm und Überkorn größer 0,4 mm abgetrennt.

Vorzulegende Partikel B: hier wurden Feinanteile kleiner 0,4 mm und Überkorn größer 0,8 mm abgetrennt.

Vorzulegende Partikel C: hier wurden Feinanteile kleiner 0,6 mm und Überkorn größer 1,0 mm abgetrennt.

[0145] Ausgehend von diesen vorzulegenden Partikeln A, B, C wurden jeweils unabhängig voneinander Granulate/Agglomerate erzeugt.

[0146] Die abgesonderten Feinanteile und das Überkorn wurden dabei jeweils durch Mahlen auf ungefähr ein Zwölftel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der jeweils vorzulegenden Partikel gemahlen. Das jeweils derart gemahlene Gut wird im folgenden als "zuzugebende Partikel" bezeichnet.

[0147] Anschließend wurden die vorzulegenden Partikel A, B, C unter Zugabe der jeweils zugehörigen zuzugebenden gemahnten Partikel und einer Granulationsflüssigkeit {25 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Sokalan® CP 45 (=Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer-Natrium-Salz ex BASF)}) in einem Mischer /Agglomerator granuliert/agglomeriert. Die zuzugebenden gemahnten Partikel und die Granulationsflüssigkeit wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Die spezifische Leistung des Mischers/Granulators betrug 1,4 kW/m<sup>3</sup>.

[0148] Die Menge der jeweils zugegebene Granulationsflüssigkeit betrug jeweils 9 Gew.-Teile in Bezug auf eine Menge von 100 Gew.-Teilen an Partikeln (Summe der vorzulegenden und zuzugebenden Partikel).

[0149] Nach dem Trocknen der jeweils resultierenden, aufgebauten Granulate/Agglomerate A, B, C in einem Wirbelbett wurden diese durch Sieben von Überkorn und Feinanteilen befreit, und zwar:

- aufgebautes Granulat/Agglomerat A: hier wurden Feinanteile kleiner 0,1 mm und Überkorn größer 0,6 mm abgetrennt.
- aufgebautes Granulat/Agglomerat B: hier wurden Feinanteile kleiner 0,4 mm und Überkorn größer 1,0 mm abgetrennt.
- aufgebautes Granulat/Agglomerat C: hier wurden Feinanteile kleiner 0,6 mm und Überkorn größer 1,2 mm abgetrennt.

[0150] Die resultierenden, aufgebauten Granulate/Agglomerate wiesen jeweils einen Formfaktor von 0,87 für A, 0,85 für B und 0,83 für C auf. Das Verhältnis  $d_{50}/d_{90}$  betrug =0,75 bis 0,82.

[0151] Das Schüttgewicht lag für

- aufgebautes Granulat/Agglomerat A bei 510 g/L,
- aufgebautes Granulat/Agglomerat B bei 500 g/L,
- aufgebautes Granulat/Agglomerat C bei 530 g/L.

[0152] Es hat sich gezeigt, daß die Lagerstabilität der jeweils resultierenden, aufgebauten Granulate A, B, C im Vergleich zu dem Ausgangsgranulat deutlich besser ist. Die resultierenden, aufgebauten Granulate waren auch nach Lagerung über einen Zeitraum von 6 Wochen noch sehr gut schütt- und rieselfähig und verklebten nicht bzw. zeigten keine Verbackungen, waren staubfrei im erfundungsgemäßen Bereich und abriebstabil.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbau von Granulaten in einem Mischer/Granulator durch Vorlage eines teilchenförmigen Materials im folgenden "vorzulegende Partikel" genannt, welches unter Zugabe von Granulierhilfsmittel und von weiterem teilchenförmigen Material im folgenden "zuzugebende Partikel" genannt granuliert/agglomeriert wird, **dadurch gekennzeichnet, daß**

- a) die vorzulegenden Partikel eine weitestgehend einheitliche Teilchengröße aufweisen,
- b) die zuzugebenden Partikel einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  aufweisen, der maximal ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, wobei der Partikeldurchmesser  $d_{50}$  der zuzugebenden Partikeln vorzugsweise im Bereich von 3 bis 50 µm liegt,
- c) die zuzugebenden Partikel zusammen mit einem Granulierhilfsmittel vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens einer Minute zugegeben werden,
- d) die zuzugebenden Partikel über einen Mahlprozess erzeugt werden,

wobei die vorzulegenden Granulate, die zuzugebenden Granulate und/oder die Granulierhilfsmittel Inhaltsstoffe aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel umfassen, wobei die resultierenden Granulate weniger als 5 Gew.-% an Enzymen enthalten, bezogen auf das gesamte Granulat,

wobei die aufgebauten Granulate nach der Trocknung zur Abtrennung des Gutkorns von Überkorn und Feinanteilen gesiebt und/oder gesichtet werden, wobei das Überkorn und die Feinanteile danach

- a) einem Mahlprozess unterworfen werden, so daß diese Partikel nach dem Mahlen einen Partikeldurchmesser

$d_{50}$  aufweisen, der maximal ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, so daß die resultierenden Partikel vorzugsweise einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen und anschließend

b) diese Partikel als zuzugebende Partikel wieder dem Mischer/Granulator zugeführt werden.

- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Durchmesser  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikel im Bereich von 0,15 bis 5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 2 mm, insbesondere im Bereich von 0,3 bis 1 mm liegt.
  - 10 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngrößenverteilung der vorzulegenden Partikel dergestalt ist, daß das Verhältnis von  $d_{50}$  zu  $d_{90}$  der vorzulegenden Partikel im Wesentlichen wenigstens 0,5, vorzugsweise wenigstens 0,6, vorteilhafterweise wenigstens 0,75 und insbesondere wenigstens 0,8 beträgt.
  - 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Granulierhilfsmittel um einen Granulationsschaum handelt.
  - 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, daß** die zuzugebenden Partikel einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$  aufweisen, der maximal 1/12, vorzugsweise maximal 1/14, vorteilhafterweise maximal 1/16, in weiter vorteilhafter Weise maximal 1/18, in vorteilhafterer Weise maximal 1/20, in noch vorteilhafterer Weise maximal 1/22, in überaus vorteilhafter Weise maximal 1/24 und insbesondere maximal 1/26 des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt.
  - 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die vorzulegenden Partikel weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 45 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 40 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise 15 bis 35 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, und daß die zuzugebenden Partikel mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 55 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise mehr als 60 Gew.-%, in noch vorteilhafterer Weise 65 bis 85 Gew.-%, insbesondere 70 bis 80 Gew.-% der am Granulationsvorgang beteiligten Feststoffe ausmachen.
  - 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zuzugebenden Partikel eine weitestgehend einheitliche Teilchengröße aufweisen, wobei vorteilhafterweise die Korngrößenverteilung der zuzugebenden Partikel dergestalt ist, daß das Verhältnis von  $d_{50}$  zu  $d_{90}$  der zuzugebenden Partikel vorzugsweise wenigstens 0,5, noch vorteilhafter wenigstens 0,6, insbesondere wenigstens 0,75 beträgt.
  - 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte:
    - a) Aussiebvorgang zur Abtrennung eines teilchenförmigen Materials mit weitestgehend einheitlicher Teilchengröße im folgenden vorzulegende Partikel genannt von Überkorn und Feinanteilen aus einem Ausgangsmaterial
    - b) Mahlen des abgesonderten Überkorns und der Feinanteile, ggf. unter Zusatz weiterer Komponenten, auf mindestens ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikel oder kleiner, um die "zuzugebenden Partikel" zu erhalten, so daß diese vorzugsweise einen Partikeldurchmessers  $d_{50}$  von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen
    - c) Granulierung/Agglomeration der vorzulegenden Partikel unter Zugabe der zuzugebenden Partikel und Granulierhilfsmittel in einem Mischer/Granulator
    - d) Trocknen und/oder Kühlen der Granulate/Agglomerate in einem Wirbelbett
    - e) Abtrennung des Gutkorns von Überkorn und Feinanteilen durch Sieben und/oder Sichten
    - f) Überführung des Überkorns und der Feinanteile in eine Mühle und Mahlen dieser Partikel auf einen Partikeldurchmesser  $d_{50}$ , der maximal ein Zehntel des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  der vorzulegenden Partikeln beträgt, so daß vorzugsweise Partikeldurchmessers  $d_{50}$  von 3 bis 50  $\mu\text{m}$  erreicht werden und anschließend
    - 40 g) Rückführung der gemahlenen Partikel als zuzugebende Partikel in den Mischer/Granulator.
  - 45 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die vorzulegenden Granulate und/oder die zuzugebenden Granulate Turmpulverprodukte und/oder (Roh-)Produkte aus Non-Tower-Technologien, vorzugsweise resultierend aus der Granulation in Trommel-, Teller-, Mischer- und Wirbelschichtgranulatoren, sind oder aus diesen hervorgegangen sind, vorzugsweise aus dem gleichen Prozess stammen.
  - 50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die als Verfahrensendprodukt aufgebauten Granulate im Wesentlichen einen mittleren Formfaktor von wenigstens 0,77, vorzugsweise von wenigstens 0,79, vorteilhafterweise von wenigstens 0,81, in weiter vorteilhafter Weise von wenigstens 0,83, in vorteilhafterer

Weise von wenigstens 0,85, insbesondere von wenigstens 0,87 aufweisen.

- 5        11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aufgebauten Granulate, das Verfahrensendprodukt, im Wesentlichen in einer möglichst gleichmäßigen Korngrößenverteilung vorliegen, bei der das Verhältnis von  $d_{50}$  zu  $d_{90}$  wenigstens 0,50, vorzugsweise wenigstens 0,6, vorteilhafterweise wenigstens 0,75, in weiter vorteilhafter Weise wenigstens 0,80 beträgt.
- 10      12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das bei dem Verfahren resultierende erste Verfahrensendprodukt wiederum als vorzlegende Partikel in der Granulationsstufe eingesetzt wird, um ein größeres und/oder runderes Granulat zu erzeugen.
- 15      13. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche 1-12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verfahren zumindest teilweise, vorzugsweise über alle Stufen, bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird, welche vorzugsweise im Bereich von 15 bis 75°C, insbesondere 28-40°C liegen.

### Claims

- 20      1. Process for synthesising granulates in a mixer/granulator by providing a particulate material, hereinafter called "chargeable particle", which with the addition of granulation aids and additional particulate material, hereinafter called "admixable particle", is granulated/agglomerated, **characterised in that**
- 25      a) the particle size of the chargeable particles is as uniform as possible,  
         b) the admixable particles exhibit a particle diameter  $d_{50}$  that is at most one tenth of the particle diameter  $d_{50}$  of the chargeable particles, wherein the particle diameter  $d_{50}$  of the admixable particles is preferably in the range 3 to 50 mm,  
         c) the admixable particles together with a granulation aid are preferably added over a period of at least one minute,  
         d) the admixable particles are produced in a grinding process,
- 30      wherein the chargeable granulates, the admixable granulates and/or the granulation aids contain ingredients from the field of the washing and cleaning agents, wherein the resulting granulates comprise less than 5 wt % of enzymes, with respect to the total granulate,  
     wherein the synthesised granulates after drying are sieved and/or sifted in order to separate the correctly sized particles from the oversized and fine fractions, wherein the oversized particles and the fine fractions are then
- 35      a) subjected to a grinding process, such that these particles have a particle diameter  $d_{50}$  after grinding that is maximum one tenth of the particle diameter  $d_{50}$  of the chargeable particles, such that the resulting particles preferably have a particle diameter  $d_{50}$  of 3 to 50 mm and subsequently  
         b) these particles are fed again as the admixable particles to the mixer/granulator.
- 40      2. Process according to claim 1, **characterised in that** the diameter  $d_{50}$  of the chargeable particle is in the range 0.15 to 5 mm, preferably in the range 0.2 to 2 mm, in particular in the range 0.3 to 1 mm.
- 45      3. Process according to one of claims 1 or 2, **characterised in that** the particle size distribution of the chargeable particles is such that the ratio  $d_{50}$  to  $d_{90}$  of the chargeable particles is essentially at least 0.5, preferably at least 0.6, advantageously at least 0.75, and in particular at least 0.8.
- 50      4. Process according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the granulation aid concerns a granulation foam.
- 55      5. Process according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** the admixable particles have a particle diameter  $d_{50}$  that is maximum 1/12, preferably maximum 1/14, advantageously maximum 1/16, further advantageously maximum 1/18, more advantageously maximum 1/20, still more advantageously maximum 1/22, most advantageously maximum 1/24 and in particular maximum 1/26 of the particle diameter  $d_{50}$  of the chargeable particles.
- 60      6. Process according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** the chargeable particles make up less than 50 wt%, preferably less than 45 wt %, advantageously less than 40 wt %, more advantageously 15 to 35 wt %, in particular 20 to 30 wt %, and that the admixable particles make up more than 50 wt %, preferably more than 55 wt %, more advantageously more than 60 wt %, still more advantageously 65 to 85 wt %, in particular 70 to 80 wt %

of the solids involved in the granulation procedure.

7. Process according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the particle size of the admixable particles is as uniform as possible, wherein advantageously the particle size distribution of the admixable particles is such that the ratio  $d_{50}$  to  $d_{90}$  of the admixable particles is preferably at least 0.5, more preferably at least 0.6, in particular at least 0.75.
8. Process according to one of claims 1 to 7, **characterised by** the following steps:
  - 10 a) sieving procedure to separate a particulate material having a particle size that is as uniform as possible, hereinafter called chargeable particle, from oversized particles and fine fractions in a starting material
  - b) grinding the segregated oversized particles and the fine fractions, optionally with the addition of additional components, to at least one tenth of the particle diameter  $d_{50}$  of the chargeable particle or smaller, in order to obtain the "admixable particles", such that these preferably exhibit a particle diameter  $d_{50}$  of 3 to 50 mm
  - 15 c) granulating/agglomerating the chargeable particles with the addition of the admixable particles and granulation aid in a mixer/granulator
  - d) drying and/or cooling the granulates/agglomerates in a fluidised bed
  - e) separating the correctly sized granulates from oversized particles and fines by sieving and/or sifting
  - 20 f) transferring the oversized particles and fines into a mill and grinding these particles to a particle diameter  $d_{50}$ , which is maximum one tenth of the particle diameter  $d_{50}$  of the chargeable particles, such that preferably particle diameters  $d_{50}$  of 3 to 50 mm are obtained and then
  - g) returning the ground particles as the admixable particles into the mixer/granulator.
9. Process according to one of claims 1 to 8, **characterised in that** the chargeable granulates and/or the admixable granulates are spray dried powder products and/or (raw) products from non-spray drying technologies, preferably resulting from granulation in drum granulators, plate granulators, mixing granulators and fluidised bed granulators or emanated from these, preferably from the same process.
10. Process according to one of claims 1 to 9, **characterised in that** the synthesised granulates (as the final product of the process) exhibit essentially a mean shape factor of at least 0.77, preferably at least 0.79, advantageously at least 0.81, further advantageously at least 0.83, more advantageously at least 0.85, particularly at least 0.87.
11. Process according to one of claims 1 to 10, **characterised in that** the synthesised granulates (final product of the process) are present essentially in the most uniform possible particle size distribution, in which the ratio of  $d_{50}$  to  $d_{90}$  is at least 0.50, preferably at least 0.6, advantageously at least 0.75, further advantageously at least 0.80.
12. Process according to one of claims 1-11, **characterised in that** the first final product of the process resulting from the process is employed again as the chargeable particle in the granulation step, in order to produce a larger and/or rounder granulate.
13. Process according to one of the preceding claims 1-12, **characterised in that** the process is carried out at least partially, preferably in all steps, at increased temperatures that are preferably in the range of 15 to 75 °C, particularly 28 - 40 °C.

## 45 Revendications

1. Procédé pour la production de granulés dans un dispositif de mélange/granulation par présentation d'une matière particulaire, que l'on désigne ci-après par l'expression « particules à présenter », que l'on soumet à une granulation/agglomération par addition d'un adjuvant de granulation et d'une matière particulaire supplémentaire, que l'on désigne ci-après par l'expression « particules à ajouter », **caractérisé en ce que**
  - a) les particules à présenter présentent une granulométrie la plus uniforme possible ;
  - b) les particules à ajouter présentent un diamètre de particule  $d_{50}$  qui représente au maximum un dixième du diamètre de particule  $d_{50}$  des particules à présenter, le diamètre de particule  $d_{50}$  des particules à ajouter se situant de préférence dans la plage de 3 à 50 mm ;
  - c) les particules à ajouter étant ajoutées de manière conjointe avec un adjuvant de granulation, de préférence pendant un laps de temps d'au moins une minute ;

d) les particules à ajouter étant obtenues via un processus de broyage ;

5 dans lequel les granulés à présenter, les granulés à ajouter et/ou les adjuvants de granulation comprennent des constituants appartenant au domaine des agents de lavage et de nettoyage, les granulés résultants contenant moins de 5 % en poids d'enzymes, rapportés au granulé total dans lequel les granulés obtenus sont soumis à un tamisage et/ou à un triage après le séchage, dans le but de séparer la fraction granulométrique désirée de la fraction granulométrique rejetée et des fractions fines, la fraction rejetée et les fractions fines

10 a) étant par la suite soumises à un processus de broyage, si bien que ces particules, après le broyage, présentent un diamètre de particule  $d_{50}$  qui représente au maximum un dixième du diamètre de particule  $d_{50}$  des particules à présenter, si bien que les particules résultantes présentent de préférence un diamètre de particule  $d_{50}$  de 3 à 50 mm ; et  
b) ces particules étant ensuite réacheminées, à titre de particules à ajouter, au dispositif de mélange/granulation.

15 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le diamètre  $d_{50}$  des particules à présenter se situe dans la plage de 0,15 à 5 mm, de préférence dans la plage de 0,2 à 2 mm, en particulier dans la plage de 0,3 à 1 mm.

20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la distribution granulométrique des particules à présenter est telle que le rapport  $d_{50}/d_{90}$  des particules à présenter s'élève essentiellement à au moins 0,5, de préférence à au moins 0,6, de manière avantageuse à au moins 0,75, et en particulier à au moins 0,8.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, en ce qui concerne l'adjuvant de granulation, il s'agit d'une mousse de granulation.

30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les particules à ajouter présentent un diamètre de particule  $d_{50}$  qui représente au maximum 1/12, de préférence au maximum 1/14, de manière avantageuse au maximum 1/16, de manière plus avantageuse au maximum 1/18, de manière plus avantageuse au maximum 1/20, de manière encore plus avantageuse au maximum 1/22, de manière tout à fait avantageuse au maximum 1/24 et en particulier au maximum 1/26 du diamètre de particule  $d_{50}$  des particules à présenter.

35 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les particules à présenter représentent moins de 50 % en poids, de préférence moins de 45 % en poids, de manière avantageuse moins de 40 % en poids, de manière plus avantageuse de 15 à 35 % en poids, en particulier de 20 à 30 % en poids, et **en ce que** les particules à ajouter représentent plus de 50 % en poids, de préférence plus de 55 % en poids, de manière plus avantageuse plus de 60 % en poids, de manière encore plus avantageuse de 65 à 85 % en poids, en particulier de 70 à 80 % en poids des substances solides impliquées dans le processus de granulation.

40 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les particules à ajouter présentent une granulométrie la plus homogène possible, dans lequel, de manière avantageuse, la distribution granulométrique des particules à ajouter est telle que le rapport  $d_{50}/d_{90}$  des particules à ajouter s'élève de préférence à au moins 0,5, de manière plus préférée à au moins 0,6, en particulier à au moins 0,75.

45 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé par** les étapes suivantes :

a) un processus de séparation par tamisage pour séparer une matière particulaire possédant une granulométrie la plus uniforme possible, que l'on désigne ci-après par l'expression « particules à présenter », par rapport à la fraction rejetée et aux fractions fines à partir d'une matière de départ ;

50 b) le broyage de la fraction rejetée et des fractions fines séparées, de manière facultative par addition de composants supplémentaires, jusqu'à au moins un dixième du diamètre de particule  $d_{50}$  des particules à présenter ou moins, de façon à obtenir les « particules à ajouter », si bien que ces dernières présentent de préférence un diamètre de particule  $d_{50}$  de 3 à 50 mm ;

c) la granulation/agglomération des particules à présenter avec addition des particules à ajouter et d'adjuvants de granulation dans un dispositif de mélange/granulation ;

d) le séchage et/ou le refroidissement des granulés/agglomérats dans un lit fluidisé ;

55 e) la séparation de la fraction désirée par rapport à la fraction rejetée et aux fractions fines, par tamisage et/ou par triage ;

f) le transfert de la fraction rejetée et des fractions fines dans un broyeur et le broyage de ces particules jusqu'à un diamètre de particule  $d_{50}$  qui représente au maximum un dixième du diamètre de particule  $d_{50}$  des particules

à présenter, si bien que l'on atteint de préférence des diamètres de particules  $d_{50}$  de 3 à 50 mm ; et ensuite g) le renvoi des particules broyées, à titre de particules à ajouter, dans le dispositif de mélange/granulation.

- 5        9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** les granulés à présenter et ou les granulés à ajouter sont des produits pulvérulents de tours de séchage et/ou des produits (bruts) qui ne proviennent pas de technologies faisant appel à des tours de séchage, de préférence qui résultent de la granulation dans des dispositifs de granulation du type à tambours, à plateaux, à mélangeurs et à lits fluidisés, ou bien sont issus desdits produits, de préférence émanant du même processus.
- 10      10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** les granulés obtenus sous la forme de produit final issu du procédé, présentent essentiellement un facteur de forme moyen d'au moins 0,77, de préférence d'au moins 0,79, de manière avantageuse d'au moins 0,81, de manière plus avantageuse d'au moins 0,83, de manière plus avantageuse d'au moins 0,85, en particulier d'au moins 0,87.
- 15      11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** les granulés obtenus sous la forme de produit final issu du procédé, sont présents essentiellement dans une distribution granulométrique la plus uniforme possible, dans lequel le rapport  $d_{50}/d_{90}$  s'élève à au moins 0,50, de préférence à au moins 0,6, de manière avantageuse à au moins 0,75, de manière plus avantageuse à au moins 0,80.
- 20      12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre, dans l'étape de granulation, le premier produit final résultant du procédé, à nouveau sous la forme de particules à présenter, afin d'obtenir un granulé plus gros et/ou plus rond.
- 25      13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 12, **caractérisé en ce que** le procédé est mis en oeuvre, au moins en partie, de préférence dans toutes ses étapes, à des températures élevées qui se situent de préférence dans la plage de 15 à 75 °C, en particulier de 28 à 40 °C.

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 179264 A1 [0007]
- US 5139693 A [0008]
- EP 1186652 A1 [0009]
- WO 02078737 A1 [0010]
- DE 10124430 A1 [0033]
- GB 9419091 A [0103]
- US 4524009 A [0104]
- US 4639325 A [0104]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- Enzymes In Detergency. Marcel Dekker, Inc, 1997, 310-312 [0015]
- Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik. Springer, 1995, vol. 1, 207 [0022]
- GORDON RITTENHOUSE. A visual method of estimating two-dimensional sphericity. *Journal of Sedimentary Petrology*, vol. 13 (2), 79-81 [0056]
- G. JAKOBI ; A. LÖHR. Detergents and Textile Washing. VCH Verlag, 1987, 94-100 [0128]