

(19)



(11)

EP 1 870 447 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.12.2007 Patentblatt 2007/52

(51) Int Cl.:

C11D 17/06 ^(2006.01)

C11D 1/72 ^(2006.01)

C11D 1/722 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07011734.6**

(22) Anmeldetag: **15.06.2007**

(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 MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **24.06.2006 DE 102006029007**

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **Both, Sabine**
41470 Neuss (DE)
- **Böhme, Corinna**
41539 Dormagen (DE)
- **Eskuchen, Rainer**
40764 Langenfeld (DE)
- **Raths, Hans-Christian**
40789 Monheim (DE)
- **Fleet-Brandt, Susan**
52062 Aachen (DE)

(54) **Feste Tenside in granularer Form**

(57) Tensidgranulate, deren Korngrößenverteilung die graphisch mittels RRSB-Diagramms gemäß DIN 66145 ermittelt wird und die folgenden Kenngrößen erfüllen d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm; $d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm und n liegt im Bereich von

1 bis 10 zeigen vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften, z.B. bei der Herstellung von Reinigungsmitteln und insbesondere bei der Herstellung von Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen.

EP 1 870 447 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft feste granulare Zusammensetzungen, die Tenside enthalten und durch eine spezifische Korngrößenverteilung charakterisiert werden sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung derartiger Zusammensetzungen in Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0002] Tensidische Komponenten zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln werden üblicherweise in Form eines festen Blocks, als geschmolzene Paste oder Flüssigkeit oder als Pulverware angeboten. Die in fester Blockform angebotenen tensidischen Rohstoffe müssen vor einer Weiterverarbeitung in der Regel aufgeschmolzen werden, was einen zusätzlichen Arbeitsgang und einen erhöhten Energieeintrag notwendig macht. Pulverware hatte den Nachteil, dass vermehrt Staub gebildet werden kann und die Wirkung des Tensids beispielsweise durch zu schnelles Auflösen im Wasser verloren geht. Wird die tensidische Ware als vorgeschmolzene Flüssigkeit angeboten, muss diese aufwendig abgepumpt, geheizt und in der Regel schnell weiterverarbeitet werden. Auch aus dieser Art und Weise ergeben sich Kosten für den Hersteller. Es besteht daher ein grundsätzlicher Bedarf tensidische Rohstoffe in nicht staubender, leicht schüttfähiger fester Angebotsform zu erhalten. Hierzu sind granulare Angebotsformen geeignet. Solche Granulate sind zwar im Prinzip bekannt, es zeigt sich aber in der Praxis, dass derartige Granulate häufig bei der Weiterverarbeitung zu nachteiligen anwendungstechnischen Eigenschaften, z.B. Probleme bei der Löslichkeit der Wasch- oder Reinigungsmittel oder eine Verringerung der Klarspüleleistung bei Reinigungsmitteln führen können.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, tensidische Rohstoffe in eine granulare Angebotsform zu überführen, die leicht zu lagern, transportieren und weiter zu verarbeiten ist, ohne dass es zu Nachteilen bei der späteren Einarbeitung und Weiterverarbeitung zu Wasch- und Reinigungsmitteln kommt.

[0004] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Granulate, die eine bestimmte ausgewählte Korngrößenverteilung aufweisen, die oben gestellte Aufgabe lösen.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind Tenside in granularen Angebotsformen mit ausgewählter Korngrößenverteilung bekannt. Hierbei sei exemplarisch verwiesen auf die EP 0 249 163 A2, die körniges, agglomeriertes Natrium-Metasilikat enthaltende Reinigungsmittel zum Gegenstand hat. Bevorzugte Reinigungsmittel im Sinne der technischen Lehre dieses Dokuments zeichnen sich dadurch aus, dass der Kornanteil $< 0,4$ mm ist und die mittleren Teilchendurchmesser (bestimmt nach DIN 66145) im Bereich von 0,9 bis 1,3 mm liegen, wobei die Steigung der RRSB-Gerade $N = 2$ bis 2,5 beträgt.

[0006] Dieses Dokument offenbart aber nicht rein tensidische granulare Rohstoffe sondern vielmehr fertig agglomerierte Verbindungen, die weiterhin ausschließlich Natrium-Metasilikat und Gerüststoffe, aber keine Tenside enthalten.

[0007] Erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher feste granulare Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Tensid, dadurch gekennzeichnet, dass die granulare Zusammensetzung nach Siebanalyse mit einem Sieb gemäß DIN ISO 3310-1 eine Korngrößenverteilung aufweisen, wobei die Korngrößenverteilung die graphisch mittels RRSB-Diagramms nach DIN 66145 ermittelt wird, die folgenden Kenngrößen erfüllen muss:

d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm;
 $d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm und
 n liegt im Bereich von 1 bis 10.

[0008] Bekanntlich stellt die so genannte Siebanalyse ein probates Mittel zur Charakterisierung von Granulaten dar. Zur Charakterisierung von Partikelsystemen und insbesondere deren Größenverteilung ist der Fachwelt eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Die Partikelgrößenverteilung realer Stoffsysteme wird in der Regel messtechnisch ermittelt. Danach liegen zunächst gemessene Wertepaare vor, die bei modernen Messgeräten in digitaler Form abgespeichert sind. Die Auftragung der Wertepaare in Form eines Diagramms ergeben die Verteilungsdichte - bzw. Verteilungssummenfunktion. Die Zahl der Wertepaare wird durch das Messverfahren oder durch Vorgaben festgelegt und kann bei einigen Messverfahren bis zu einigen 100 betragen. Meist bietet es sich an, die Ergebnisse in digitaler Form direkt weiter zu verarbeiten. Häufig ist man jedoch auch bestrebt, die Partikelgrößenverteilung durch eine geeignete Verteilungsfunktion zu erfassen, welche gleichzeitig eine Ausgleichsfunktion für die Messwerte darstellen soll. Eine häufig angewandte empirische Verteilungsfunktion ist die so genannte RRSB-Funktion.

Die Bestimmung, ob ein Partikelkollektiv eine RRSB-Verteilung aufweist oder nicht erfolgt gemäß der Methodik der DIN 66145. Wesentliche Kenngrößen, die zur Beschreibung einer Korngrößenverteilung gemäß RRSB dienen, sind der mittlere Durchmesser d_m , die charakteristische Korngröße $d_{63,3}$ sowie der so genannte Gleichmäßigkeitskoeffizient n . Aufgrund der Untersuchung der Anmelderin stellte sich heraus, dass partikuläre Tensidsysteme, die einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm aufweisen sowie eine charakteristische Korngröße im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm und gleichzeitig einen Gleichmäßigkeitskoeffizient im Bereich von 1 bis 10 aufweisen, vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

[0009] Besonders bevorzugt sind dabei solche granularen Zusammensetzungen, bei denen d_m im Bereich von 0,5 bis 1,2 mm, $d_{63,3}$ im Bereich von 0,5 bis 1 mm und n im Bereich von 1 bis 5 liegt.

[0010] Die granularen Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten Tenside und vorzugsweise bestehen sie ausschließlich aus Tensiden und besonders bevorzugt bestehen sie aus einer einzigen Klasse von Tensiden.

[0011] Als Granulate werden üblicherweise Anhäufungen von Granulat Körnchen bezeichnet. Ein Granulat Korn (Granalie) ist ein asymmetrisches Aggregat aus Pulverpartikeln (ganzen Kristallen oder Kristallbruchstücken). Es weist - im Gegensatz zum Pellet, aber ähnlich wie ein Agglomerat - keine harmonisch geometrische Form auf; die Form einer Kugel, eines Stäbchens, eines Zylinders usw. ist nur ungefähr und andeutungsweise erhalten. Die Oberfläche ist in der Regel uneben und zackig, die Masse in vielen Fällen mehr oder weniger porös. Unter Granulieren versteht man das Überführen von Pulverteilchen in Granulat Körner. Technische Ausführungen machen häufig von Wirbelschichtverfahren - man spricht heute oft von Prills - Gebrauch.

[0012] Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen bzw. daraus bestehende Tensiden sind zunächst alle dem Fachmann bekannten Tenside, die in fester Form bei Raumtemperatur (21°C) vorliegen, geeignet. Dies schließt also anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside ein. Besonders bevorzugt sind allerdings nichtionische Tenside.

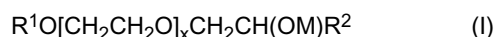
[0013] Die erfindungsgemäßen Granulate können vorzugsweise nichtionische Tenside enthalten. Dabei sind solche Granulate bevorzugt, die nur aus einem Tensid bestehen. Dabei enthalten solche erfindungsgemäßen Granulate das Tensid in seiner technisch bedingten Qualität, so dass ggf. noch Verunreinigungen oder Reste an Ausgangsverbindung in den technischen Qualitäten enthalten sein können. Besonders bevorzugt sind Granulate, die nur aus dem gewünschten Tensid, oder den gewünschten Tensidmischungen bestehen.

[0014] Typische Beispiele für geeignete nichtionische Tenside sind Alkoxylate von Alkanolen, endgruppenverschlossene Alkoxylate von Alkanolen ohne freie OH-Gruppen, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester, Aminoxide, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Bevorzugt sind die weiteren nichtionischen Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkoxylaten von Alkanolen, insbesondere Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether (FAEO/PO) bzw. Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether (FAPO/EO), endgruppenverschlossene Alkoxylate von Alkanolen, insbesondere endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether bzw. endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether, und Fettsäureniedrigalkylester und Aminoxiden. Weiterhin kann der Einsatz von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt sein.

[0015] Die nichtionischen Tenside können in erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein, berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

[0016] Bevorzugte Substanzen für die erfindungsgemäßen Granulate sind nichtionische Tenside, ausgewählt aus den Klassen a) bis i):

Die Substanzen der Klasse a) sind ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

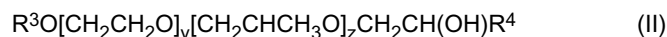


in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für einen Rest $R^2-CH(OH)CH_2$ steht, wobei R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x für eine Zahl von 40 bis 80 steht, und M für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Dabei handelt es sich um so genannte Hydroxymischether bzw. deren Derivate. Hydroxymischether (HME) folgen der breiten allgemeinen Formel $R^1O[AO]_xCH_2CH(OM)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen x für 10 bis 80 steht und AO einen Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Rest symbolisiert und M für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- bzw. Alkenylrest stehen kann.

Solche Hydroxymischether sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der deutschen Anmeldung DE 19738866 beschrieben. Sie werden beispielsweise hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen (R^2CHOCH_2), wobei R^2 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22, insbesondere 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, mit alkoxylierten Alkoholen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxylaten von einwertigen Alkoholen der Formel R^1-OH mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei R^1 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, steht. Beispiele für geeignete geradkettige Alkohole sind Butanol-1, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Palmitylalkohol, Heptadecanol-1, Stearylalkohol, Nonadecanol-1, Ara-

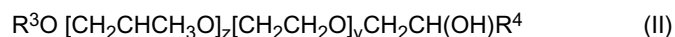
chidylalkohol, Heneicosanol-1, Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen. Beispiele für verzweigte Alkohole sind so genannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozess hergestellt werden und so genannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol. Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxylate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole mit Ethylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden. Daneben sind auch andere Hydroxymischether bekannt, nämlich solche die mehr als eine freie Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen. Solche Verbindungen können beispielsweise hergestellt werden, indem man Diole, vorzugsweise Alkylenglykole und deren Derivate, vorzugsweise Polyethylenglykole, jeweils mit zwei Mol eines Alkylepoxids (R-CHOCH₂) pro Mol des Diols zur Reaktion bringt.

[0017] Die ebenfalls geeigneten Substanzen der Klasse b) sind ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen der Formel (II)



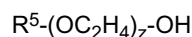
in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5, mit der Maßgabe, dass wenn R³ = R¹ und gleichzeitig R⁴ = R² ist, dass dann z mindestens 1 sein muss und.

[0018] Bei diesen Verbindungen handelt es sich ebenfalls um HME, allerdings haben diese eine andere Struktur als die HME der allgemeinen Formel (I). Die Verbindungen des Typs b) folgen der Formel (II)



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5 sein muss. Es kann vorteilhaft sein dass, wenn R³ = R¹ und gleichzeitig R⁴ = R² solche Verbindungen der Formel b) ausgewählt werden in denen der Index z mindestens 1 ist. Besonders bevorzugte Verbindungen vom Typ b) sind beispielsweise solche bei denen in der Formel (II) der Index y für einen Zahl von 20 bis 30, vorzugsweise von 20 bis 25 steht. Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen des Typs b) bei denen in der Formel (II) R³ einen Alkylrest mit 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen repräsentiert, R⁴ für einen Alkylrest mit 10 bis 12, vorzugsweise mit 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, y eine Zahl von 15 bis 35, vorzugsweise 20 bis 30 bedeutet und z eine Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 1 bedeutet.

[0019] Ebenfalls geeignet sind c) ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (III)



in der R⁵ für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 20 steht.

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um an sich bekannte Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel (III) R⁵-(OC₂H₄)_z-OH, in der R⁵ für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 20 und vorzugsweise von 1 bis 15, und insbesondere von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 20 Mol an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder vorzugsweise Talgfettalkohol. Besonders bevorzugte Fettalkoholethoxylate basieren auf Talgalkohole, der mit 2 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxyliert sind.

[0020] Geeignet sind auch Substanzen der Gruppe d), die der Formel



folgen, wobei R⁶ für einen Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 11 bis 100 steht, und R⁷ ein Wasserstoffatom oder einen Rest CO-R⁶ bedeutet. Diese Verbindungen stellen Mono- und/oder vorzugsweise Diester des Glykols und insbesondere von Polyglykolen dar und sind ebenfalls bekannt und handelsüblich.

Sie können mit der Formel $R^6CO-(OC_2H_4)_m-OR^7$, beschrieben werden, wobei R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 11 bis 100 steht, und R^7 ein Wasserstoffatom oder einen Rest $CO-R^6$ bedeutet. Dabei sind symmetrische ($R^6 = R^7$) und unsymmetrische Verbindungen ($R^6 \neq R^7$) mit umfasst. Vorzugsweise werden Verbindungen des Typs d) die auf Polyethylenglykolen mit Molgewichten zwischen 1000 und 10.000 und vorzugsweise von 1500 bis 6000 und insbesondere von 1500 bis 3000 basieren in den erfindungsgemäßen Mitteln verwendet. Besonders bevorzugt sind Diester-Verbindungen des Typs d). Herstellungsbedingt können neben den Verbindungen des Typs d) noch Polyglykole als Nebenprodukte enthalten sein.

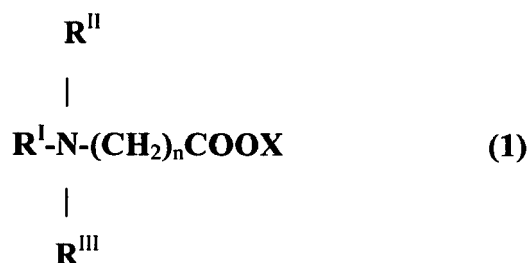
[0021] Geeignet sind auch Verbindungen des Typs e), nämlich den Alkyl(oligo)glycoside der allgemeinen Formel $R^8O-[G]_p$ in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Diese Verbindungen sind als Alkyl(oligo)glycoside ebenfalls bekannt. Alkyl- und Alkenyloglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der obigen Formel $R^8O-[G]_p$ folgen. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^8 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden.

[0022] Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^8 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

[0023] Geeignet sind auch Verbindungen des Typs f), der Betaine. Betaine stellen bekannte Tenside dar, die überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung von aminischen Verbindungen hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert,

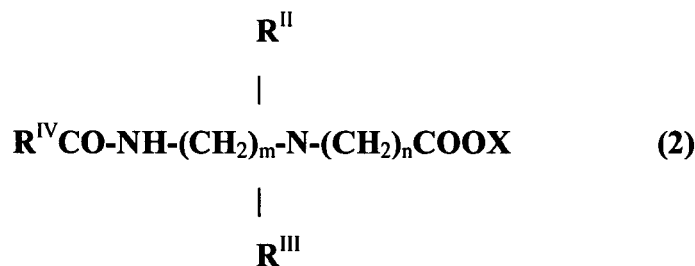
wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren, wie beispielsweise Acrylsäure möglich. Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (1) folgen



in der R^I für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{II} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{III} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 6 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $C_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin,

Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, C_{16/18}-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

[0024] Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (2) folgen,



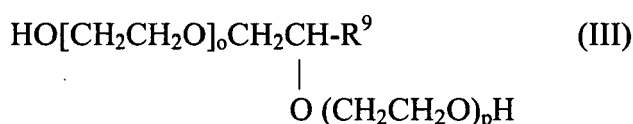
in der R^{IV}CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, m für Zahlen von 1 bis 3 steht und R^{II}, R^{III}, n und X die oben angegebenen Bedeutungen haben. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C_{8/18}-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

[0025] Weiterhin kommen als geeignete Ausgangsstoffe für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Betaine auch Imidazoline in Betracht, die der Formel (3) folgen,



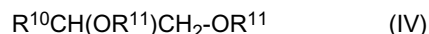
in der R^V für einen Alkylrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen, R⁶ für eine Hydroxylgruppe, einen OCOR^V- oder NHCOR^V-Rest und m für 2 oder 3 steht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen, wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C_{12/14}-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

[0026] Als weitere geeignete Verbindungsklasse sind g) Verbindungen der allgemeinen Formel (III) geeignet,



in der R⁹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und o für eine Zahl von 1 bis 20 und der Index p für Null oder Zahlen von 1 bis 20 steht. Diese ebenfalls bekannten, nichtionischen Verbindungen werden beispielsweise hergestellt, indem man Alkyl-Epoxide mit Ethylenglykol und anschließend mit weiterem Ethylenoxid umsetzt.

[0027] Es folgen h) Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



in der R^{10} für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, und R^{11} jeweils unabhängig voneinander einen Rest $(CH_2CH_2O)_rCH_2CH(OH)R^{12}$ symbolisieren, wobei r in jedem Rest R^{11} unabhängig für Null oder eine Zahl von 1 bis 50 steht und R^{12} einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht.

[0028] Schließlich sind auch i) Verbindungen der allgemeinen Formel (V) geeignet,



wobei R^{13} unabhängig voneinander für einen Rest $(CH_2CH_2O)_s-CH_2CH(OH)R^{14}$ oder einen Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht und s für jeden einzelnen Rest R^{13} unabhängig Null bedeutet, oder eine Zahl von 1 bis 50.

[0029] Bevorzugte Zusammensetzungen sind demnach solche, die ausschließlich nichtionische Tenside aus einer der Klassen a) bis i) enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei solche Zusammensetzungen, die nur Tenside der Klasse a) und/oder b) enthalten.

[0030] Es kann vorteilhaft sein, dass die Zusammensetzung neben den oben beschriebenen Tensiden noch weitere Zusatzstoffe, vorzugsweise Polymere enthalten. In der Regel beträgt der Anteil dieser Zusatzstoffe maximal 10 Gew.-% bezogen auf die granularen Zusammensetzungen und vorzugsweise liegt er zwischen 1 und 5 Gew.-%.

[0031] Die granulierten Zubereitungen im Sinne der vorliegenden technischen Lehre werden vorzugsweise als Vorprodukt zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt.

[0032] Die vollständig formulierten Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, neben den granulierten Zubereitungen als weitere Bestandteile vorzugsweise weitere Tenside, vorzugsweise Aniontenside, Seifen, anorganische Buildersubstanzen, wie Phosphate, Zeolithe, kristalline Schichtsilicate, amorphe Silicate, Compounds aus amorphen Silicaten und Carbonaten, organische Cobuilder, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Enzyme, optische Aufheller, soil repellents und Vergrauungsinhibitoren.

[0033] Feste Reinigungsmittel im Sinne der vorliegenden technischen Lehre, d. h. solche, die feste Zubereitungen gemäß der obigen Beschreibung enthalten, enthalten diese Zusammensetzung in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 15 GEw.-%, insbesondere in Mengen von 1,0 bis 5,0 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Besonders bevorzugte Reinigungsmittel im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sind Reiniger für harte Oberflächen und insbesondere Reiniger zum Einsatz in automatischen Geschirrspülverfahren.

[0034] Die erfindungsgemäßen festen Zubereitungen können prinzipiell auf jeder dem Fachmann hierfür bekannte Art und Weise hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Granulierung in der Wirbelschicht und die Extrudierung.

[0035] Unter einer Wirbelschicht- oder SKET-Granulierung ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich in der Wirbelschicht erfolgt. Dabei können die nichtionischen Tenside vorzugsweise in Form wässriger Pasten gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschichtanlagen besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die SKET-Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, dass erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodentemperatur liegt dabei zwischen 60 und 400, vorzugsweise 60 und 350°C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der SKET-Granulierung als Startmasse ein organisches polymeres Trägermaterial oder ein SKET-Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus der Tensidpaste, welche neben dem Tensid auch das Polymer enthält, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Tensid-/Polymergemisch umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. Das Ergebnis ist ein Tensid-/Polymerkorn mit einem Tensidgradienten über das Korn, welches besonders gut wasserlöslich ist. Die Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung kann ohne Zusatz von anorganischen Salzen, wie beispielsweise Zeolith und Soda erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine erfindungsgemäße feste Zubereitung mittels einer Extrusion hergestellt. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ggf. ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, dass das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere.

[0036] Vorzugsweise wird das Vorgemisch einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenfuehrung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im Wesentlichen gleichmäßig vorher bestimmbaren Teilchengröße, wobei im Einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepasst sein können. Im Allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, dass die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0037] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch mittels einer Walzenkompaktierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der so genannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch mittels einer Pelletierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrice denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepresst wird. Auch bei der Pelletierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Druckwalzen oder Pressrollen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C.

[0038] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei man zunächst auf an sich bekannte Weise ein Vorgemisch herstellt, enthaltend Gerüststoffe, Bleichmittel, Komplexierungsmittel und Zusatzstoffe und anschließend zu diesem Vorgemisch eine granulare feste Zusammensetzung gemäß der obigen Beschreibung zufügt.

[0039] Des Weiteren wird die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln beansprucht sowie die Verwendung der Zusammensetzung zur Verbesserung der Klarspüleleistung von Reinigungsmitteln für das Reinigen harter Oberflächen, insbesondere für Reinigungsmittel für das automatische Geschirrspülen. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass die Verwendung von granularen Zusammensetzungen im Sinne der obigen technischen Lehre bei der Herstellung von Reinigungsmitteln zu vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften führt. Hierbei ist insbesondere das bessere Filming- und Spottin-Verhalten solcher Reinigungsmittel zu nennen. Mit diesen beiden Begriffen werden Ablagerungen auf harten Oberflächen nach Inkontaktbringen mit Reinigungsmitteln bezeichnet. Spotting entsteht durch abtrocknende Wassertropfen, wobei hier insbesondere Calcium- und Magnesiumsalze ausfallen und entsprechende störende Ablagerungen bilden. Mit dem Begriff Filming bezeichnet man Schichten, die durch das Abtrocknen dünner Wasserfilme entstehen. In Bezug auf diese beiden wesentlichen Ablagerungen konnte die Anmelderin zeigen, dass der Einsatz ausgewählter Granulate im Sinne der obigen Beschreibung jeweils eine Verbesserung herbeiführt, wenn diese bei der Herstellung von Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Es ergab sich insbesondere eine Verbesserung der Klarspüleleistung auf Glasoberflächen. Des weitem zeigt sich, dass die Verwendung von den granularen Zusammensetzungen bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln und insbesondere von Reinigungsmitteln zu solchen Produkten führt, die gering schäumen und somit keinen negativen Einfluss auf die Spüleleistung in einem automatischen Geschirrspülverfahren ausüben können.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen diese Tensidgranulate eine Korngrößenverteilung zwischen 0,02 und 2,0 und insbesondere zwischen 0,2 und 1,6 mm auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform

der Erfindung bestehen mindestens 70, besonders bevorzugt 75 und insbesondere 85 Gew.-% der Granulate aus runden Körnern.

Beispiele

[0041] Es wurden mehrere Tensidgranulate hergestellt. Dabei wurden die Korngrößenverteilungen der in den Beispielen verwendeten Granulate mittels Siebanalyse bestimmt:

Siebmaschine: AS 200 control, Fa. Retsch
 Analysensiebe nach DIN ISO 3310-1, Fa. Retsch
 h = 25 mm; Ø 200 mm
 Amplitude: 0,6
 Siebzeit: 2 min

[0042] Aus den durch die Siebanalyse erhaltenen Korngrößenverteilungen wurden die Kenngrößen d_m , $d_{63,3}$ und n ermittelt, mit denen die Granulometrie der Beispielgranulate beschrieben wird, wobei die folgende Formel Anwendung findet:

$$d_m = \frac{\sum_{v=1}^n m_v \overline{d_v}}{Z}$$

$\overline{d_v}$ = mittlerer Korndurchmesser der v-ten Fraktion
 m_v = Masse einer Kornfraktion
 Z = Gesamtmasse aller Kornfraktionen
 v = Kornfraktion
 d_m = mittlerer Durchmesser

[0043] Aus der grafischen Auswertung der Korngrößenverteilung mittels eines Rosin, Rammler, Sperling und Bennet-Diagramms (RRSB-Verteilung) folgen

$d_{63,3}$ = d' charakteristische Korngröße
 n Gleichmäßigkeitskoeffizient (Exponent n)

[0044] Für den Fall, das der granulometrische Zustand des Haufwerks nicht durch eine RRSB-Verteilung beschrieben werden kann, z.B. bei Mischungen von Haufwerken unterschiedlicher Granulometrie, gelten die oben genannten Parameter auch für Abschnitte der Verteilung, die der RRSB-Verteilung folgen.

[0045] Tensidgranulate mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung wurden in einer Rahmenrezeptur für einen Reiniger für das automatische Geschirrspülen (automatic dish detergent = ADD) vermischt und für Spülmaschinenversuche zu 25 g eingesetzt, um die Eigenschaften in ADD Anwendungen zu testen.

Rahmenrezeptur:

[0046]

Substanz	Gew.-%
Tensid	Bis zu 4
Natriumsilikat (SKS-6)	7
Na ₅ -tripolyphosphat	51
TAED (Tetraacetylenylendiamin)	2,5

(fortgesetzt)

Substanz	Gew.-%
Natriumcarbonat	27,5
Natriumpercarbonat	8

Testbedingungen:

[0047] Miele Geschirrspüler Typ G 661 SC Programm: 55°C - Universal Plus Wasser Härte: 16 °dH, Substrate/Maschinenbeladung:

- Glasplatten
- Porzellanplatten
- Polypropylenplatten (PP)
- Melaminplatten
- Styrol-Acrylo-Nitril (SAN) Platten
- Rostfreie Stahlplatten

[0048] Als Testanschmutzung wurde 46,55 g Standard-Anschmutzung (= bezogen auf 1000 g: Mischung aus je 25 g Ketchup, Senf und Bratensauce, 300g Margarine, 150 g Trinkmilch, 15 g Kartoffelstärke, 9 g Eigelb, 3g Benzoesäure, Rest: Wasser) zugegeben.

Nach Beendigung des Spülmaschinenprogramms wurden die Substrate entnommen und mittels digitaler Bildanalyse bezüglich Klarspüleistung "filming" und "spotting" beurteilt. Das Verfahren der digitalen Bildanalyse folgt der Beschreibung der europäischen Patentanmeldung Nr. 04021958.6 (Fa. Cognis).

[0049] Aus den gängigen Substraten werden beispielhaft Glas, Stahl und Plastik sowie Melamin ausgewertet. Dabei werden die erhaltenen Messwerte zum Spotting und Filming in relativen Bedeckungsgraden auf der Oberfläche angegeben. Je höher der Wert ist, umso schlechter die Klarspüleistung.

[0050] Tabelle 1 gibt die erhaltenen Ergebnisse für unterschiedliche Tensidgranulate wieder. Alle Tenside sind jeweils zu 2 % in der Formulierung enthalten:

[0051] Es wurden die folgenden Tenside untersucht:

C16/18 40EO Hydroxymischether auf Basis eines mit 40 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol umgesetzten Fettalkohols mit 16 bis 18 C-Atomen (Fa. Cognis)

C18 80 EO C18-Fettalkohol mit 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol

C16/18 FA F0 EO Mit 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol umgesetzter Fettalkohol mit 16 bis 18 C-Atomen

C 22 FA 10 EO Mit 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol umgesetzter Fettalkohol mit 16 bis 18 C-Atomen

Alkylglycosid C₁₂₋₁₆-Fettalkohol-1,4-glucosid (Fa. Cognis)

[0052] In der folgenden Tabelle 1 werden in den Beispielen 1 bis 5 erfindungsgemäße Granulate mit einem nicht-erfindungsgemäßen Granulat (Beispiel 6) verglichen, welches hergestellt wurde indem auf ein Granulat der Rahmenrezeptur mit dem Tensid in geschmolzener Form beaufschlagt worden ist.

[0053] In Bezug auf Spotting und Filming zeigte dieses Granulat des Beispiels 6 schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften als die erfindungsgemäßen Granulate 1 bis 5.

Tabelle 1

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
1	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 29,8% d ≥ 1,6 mm: 10,6% d _m = 0,71 mm d' = 0,79 mm n = 1,49	Glas:68	Glas:3 Stahl: 0,9 Melamin: 0,8
2	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 99,3% d ≥ 1,6 mm: 0% d _m = 0,13 mm d' = 0,09 mm n = 8,5	Glas:88	Glas:4 Stahl: 1,4 Melamin: 5,7
3	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 0% d ≥ 1,6 mm: 42,1% d _m = 1,28 mm d' = 1,32 mm n = 13	Glas:86	Glas:3,8 Stahl: 0,8 Melamin: 4,3
4	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 22,6% d ≥ 1,6 mm: 0% d _m = 0,69 mm d' = 0,80 mm n=2,0	Glas:99	Glas:4,5 Stahl: 1,2 Melamin: 5,8
5	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 50,0% d ≥ 1,6 mm: 19,6% d _m = 0,69 mm aus 1:1 Mischung aus Tensidfraktionen 2 und 3	Glas:82	Glas:4,1 Stahl: 1 Melamin: 4,8
6	C16/18 40 EO	Aufgeschmolzen und auf das ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 85	Glas:5,2 Stahl: 1 Melamin: 4,2

[0054] In der Tabelle 2 werden die Ergebnisse für ein erfindungsgemäßes Granulat (Beispiel 7) und ein nicht-erfindungsgemäßes Granulat (Beispiel 6) wiedergebenden. Beispiel 6 gibt ein Granulat wieder, dessen Kennwerte d_m und d' unterhalb der erfindungsgemäßen Grenzen liegt. Wie ersichtlich führt dies zu einem deutlichen Unterschied bei den anwendungstechnischen Eigenschaften der Granulate.

Tabelle 2

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
7	C18 80 EO	d < 0,4 mm: ?% d ≥ 1,6 mm: ?% d _m = 0,16 mm d' = 0,17 mm n = 5,3	Glas: 81	Glas: 5 PP: 11,6 Melamin: 3,5
8	C18 80 EO	d < 0,4 mm: 33,6% d ≥ 1,6 mm: 19,3% d _m = 0,75 mm d' = 0,82 mm n = 1,25	Glas: 17,5	Glas: 3,7 PP: 6,5 Melamin: 0,9

[0055] Die Tabelle 3 gibt die Daten zweier Granulate wieder, wobei als nicht-ionisches Tensid ein Alkyl(oligo)glycosid Verwendung fand. Das Granulat des Beispiels 9 zeigt gute anwendungstechnische Eigenschaften, wohingegen das Granulat im Beispiel 10, welches durch Aufsprühen des APG/Fettalkoholgemisches auf die granulierte Rahmenrezeptur hergestellt worden ist, bei den Anwendungstechnischen Eigenschaften Nachteile offenbart.

Tabelle 3

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
9	Alkylpolyglucosid/ C22 Fettalkohol Gemisch	d < 0,4 mm: 29,9% d ≥ 1,6 mm: 21,4% d _m = 0,79 mm d' = 0,90 mm n = 1,3	Glas: 38	Glas: 3,5 Stahl: 3,9 Melamin: 2,5
10	Alkylpolyglucosid/ C22 Fettalkohol Gemisch	Aufgeschmolzen und auf das ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 85	Glas: 7 Stahl: 5,9 Melamin: 8,3

[0056] In der Tabelle 4 werden die Ergebnisse für ein nicht-erfindungsgemäßes Granulat (Beispiel 11) verglichen mit einem Granulat im Sinne der Erfindung. Wiederum zeigt sich deutlich dass die Auswahl einer bestimmten Granulometrie zu besseren anwendungstechnischen Ergebnissen führt.

Tabelle 4

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
11	C22 FA 10 EO	Aufgeschmolzen und auf das ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 33	Glas: 4,7 PP: 4,9 Melamin: 11,1
12	C22 FA 10 EO	d < 0,4 mm: 1,6% d ≥ 1,6 mm: 43,6% d _m = 1,25 mm d' = 1,40 mm n = 2,79	Glas: 8,3	Glas: 2 PP: 4,5 Melamin: 1,8

[0057] Die Tabelle 5 gibt die Daten für Granulate wieder, die ethoxylierte Fettalkohole enthalten.

Tabelle 5

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
13	C16/18 FA 20 EO	Aufgeschmolzen und auf das ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 75	Glas: 5,1 PP: 5,2 Melamin: 14,5
14	C16/18 FA 20 EO	d < 0,4 mm: 10,8% d ≥ 1,6 mm: 21,0% d _m = 0,94 mm d' = 1,07 mm n = 2,67	Glas: 8	Glas: 3,1 PP: 3,0 Melamin: 2,0
*Filming ist bei der digitalen Auswertung aufgrund der Messanordnung nur bei Glas möglich				

[0058] Durch die angegebenen Beispiele wird deutlich, dass die durch den Herstellprozess erhaltene Granulatform eine deutlich bessere Klarspüleistung hat, als größere oder kleinere Partikelteilchen. Das Ergebnis bei der Klarspüleistung deutet außerdem darauf hin, dass keine Schaumprobleme während des Reinigungszyklus aufgetreten sind. Eine visuelle Überprüfung 10, 20, 30 und 40 Minuten nach Starten des Reinigungspro-

gramms zeigte, dass das Schaumniveau zu keiner Zeit die Funktionsleistung der Spülmaschine herabgesetzt hatte.

Patentansprüche

1. Feste, granulare Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Tensid, **dadurch gekennzeichnet, dass** die granulare Zusammensetzung nach Siebanalyse mit einem Sieb gemäß DIN ISO 3310-1 eine Korngrößenverteilung aufweisen, wobei die Korngrößenverteilung die graphisch mittels RRSB-Diagramms gemäß DIN 66145 ermittelt wird, die folgenden Kenngrößen erfüllen muss:

d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm;
 $d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm und
 n liegt im Bereich von 1 bis 10.

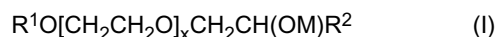
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die drei Kenngrößen die folgenden Bereiche umfassen: d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,2 mm; $d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,5 bis 1,0 mm und n liegt im Bereich von 1 bis 5.

3. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung nur aus Tensiden, und vorzugsweise nur aus einem Tensid besteht.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Tensid ein nichtionisches Tensid ausgewählt ist.

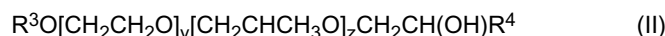
5. Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus mindestens einem Mitglied der Gruppe a) bis i), wobei gilt:

a) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



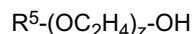
in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für einen Rest $R^2-CH(OH)CH_2$ steht, wobei R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x für eine Zahl von 40 bis 80 steht, und M für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;

b) Verbindungen der Formel (II)



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5, mit der Maßgabe, dass wenn $R^3 = R^1$ und gleichzeitig $R^4 = R^2$ ist, dass dann z mindestens 1 sein muss;

c) ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (III)



in der R^5 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 20 steht;

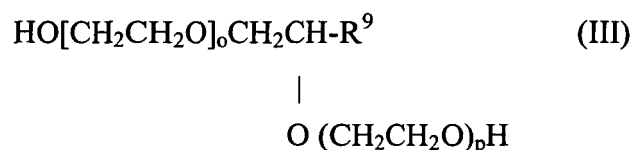
d) Verbindungen der Formel



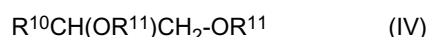
wobei R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 11 bis 100 steht, und R^7 ein Wasserstoffatom oder einen Rest $CO-R^6$ bedeutet;

e) Alkyl(oligo)glycoside der allgemeinen Formel $R^8O-[G]_p$ in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht;

- f) Betaine;
g) Verbindungen der allgemeinen Formel (III) geeignet,



in der R^9 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und o für eine Zahl von 1 bis 20 und der Index p für Null oder Zahlen von 1 bis 20 steht;
h) Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



in der R^{10} für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, und R^{11} jeweils unabhängig voneinander einen Rest $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^{12}$ symbolisieren, wobei r in jedem Rest R^{11} unabhängig für Null oder eine Zahl von 1 bis 50 steht und R^{12} einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht;

i) Verbindungen der allgemeinen Formel (V) geeignet,



wobei R^{13} unabhängig voneinander für einen Rest $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^{14}$ oder einen Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht und s für jeden einzelnen Rest R^{13} unabhängig Null bedeutet, oder eine Zahl von 1 bis 50,

und Mischungen der Verbindungen a) bis i) untereinander.

6. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ausschließlich nichtionische Tenside einer Klasse a) bis i) gemäß Anspruch 5 enthält.
7. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie nichtionische Tenside der Klassen a) und/oder b) enthält.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben einem oder mehrerer Tenside noch weitere Zusatzstoffe, vorzugsweise Polymere enthält.
9. Festes Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es feste granulare Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
10. Festes Reinigungsmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die feste granulare Zusammensetzung in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 15 und insbesondere in Mengen von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels enthält.
11. Festes Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen und insbesondere ein Reinigungsmittel für das automatische Geschirrspülen darstellt.
12. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zunächst auf an sich bekannte Weise ein Vorgemisch herstellt, enthaltend Gerüststoffe, Bleichmittel, Komplexbildungsmittel und Zusatzstoffen und anschließend zu diesem Vorgemisch eine Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zufügt.
13. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

- 14.** Verwendung von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Verbesserung der Klarspülleistung von Reinigungsmitteln für das Reinigen harter Oberflächen, insbesondere für Reinigungsmittel für das automatische Geschirrspülen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 01 1734

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 279 725 A (CLARIANT GMBH [DE]) 29. Januar 2003 (2003-01-29) * Absätze [0001] - [0004], [0008], [0024], [0025]; Beispiele 1-3 *	1,2,4, 8-13	INV. C11D17/06 C11D1/72 C11D1/722
X	EP 0 816 485 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Seite 1, Zeile 39 - Seite 2, Zeile 2; Ansprüche 1-5; Beispiele 4,5 *	1,2,5,6, 8,9,12, 13	
X	DE 100 15 289 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) * Absätze [0001], [0008] - [0010], [0014], [0038], [0128] - [0133]; Beispiel 1; Tabellen 1,2 *	1-14	
X	DE 41 27 323 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25. Februar 1993 (1993-02-25) * Beispiele 1-3 *	1,2,8,9, 11,13	
X	US 5 668 100 A (SCHMID KARL [DE] ET AL) 16. September 1997 (1997-09-16) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
X	WO 01/48131 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; WEUTHEN MANFRED [DE]; KISCHKE DITMAR [D] 5. Juli 2001 (2001-07-05) * Seite 35; Ansprüche 1,3,10 *	1,2,5-9, 12,13	
X	DE 195 26 483 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 23. Januar 1997 (1997-01-23) * Beispiel 2 *	1,2,5-9, 12,13	
X	DE 101 23 622 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 28. November 2002 (2002-11-28) * Absatz [0120]; Beispiele E1-E3 *	1,2,8,9, 12,13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. September 2007	Prüfer Klier, Erich
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

4
EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 07 01 1734

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-09-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1279725 A	29-01-2003	DE 10136805 A1	13-02-2003
		JP 2003138299 A	14-05-2003
		US 2003045445 A1	06-03-2003
EP 0816485 A1	07-01-1998	AT 312901 T	15-12-2005
		BR 9710199 A	23-11-1999
		CA 2259535 A1	15-01-1998
		CN 1332790 A	23-01-2002
		DE 69635575 T2	14-09-2006
		ES 2253747 T3	01-06-2006
		JP 11514033 T	30-11-1999
		WO 9801520 A2	15-01-1998
DE 10015289 A1	18-10-2001	AU 6210601 A	08-10-2001
		WO 0172949 A1	04-10-2001
DE 4127323 A1	25-02-1993	AT 122387 T	15-05-1995
		CA 2116104 A1	04-03-1993
		DK 603207 T3	24-07-1995
		WO 9304162 A1	04-03-1993
		EP 0603207 A1	29-06-1994
		ES 2071513 T3	16-06-1995
		JP 6510070 T	10-11-1994
		US 5516447 A	14-05-1996
US 5668100 A	16-09-1997	AT 161283 T	15-01-1998
		DE 4403323 A1	10-08-1995
		WO 9508616 A1	30-03-1995
		EP 0720644 A1	10-07-1996
		ES 2110784 T3	16-02-1998
WO 0148131 A	05-07-2001	DE 19962886 A1	05-07-2001
		EP 1240290 A2	18-09-2002
		ES 2225302 T3	16-03-2005
		US 2003144172 A1	31-07-2003
		US 2006079432 A1	13-04-2006
DE 19526483 A1	23-01-1997	WO 9704058 A1	06-02-1997
DE 10123622 A1	28-11-2002	KEINE	

EPO FORM P0461

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

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 0249163 A2 [0005]
- DE 19738866 [0016]
- EP 04021958 A, Fa. Cognis [0048]