



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 682 691 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:

14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

09.04.1997 Patentblatt 1997/15

(21) Anmeldenummer: **94906151.9**

(22) Anmeldetag: **26.01.1994**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/83**, C11D 3/37,
C11D 3/22

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP1994/000208

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 1994/018293 (18.08.1994 Gazette 1994/19)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FESTEN, WASSERFREIEN WASCHMITTELN**

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF SOLID, ANHYDROUS WASHING AGENTS

PROCEDE DE PREPARATION D' AGENTS DE LAVAGE SOLIDES ET ANHYDRES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE ES FR GB IT

(30) Priorität: **04.02.1993 DE 4303176**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

22.11.1995 Patentblatt 1995/47

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

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **SCHMID, Karl**
D-40822 Mettmann (DE)
- **SYLDATH, Andreas**
D-40589 Düsseldorf (DE)
- **KISCHKEL, Ditmar**
D-40789 Monheim (DE)

• **KROHNEN, Thomas**
D-40597 Düsseldorf (DE)

• **NEUSS, Michael**
D-50997 Köln (DE)

• **LANGEN, Michael**
D-40724 Hilden (DE)

(74) Vertreter: **Fiesser, Gerold Michael et al**

Patentanwälte
Kahlhöfer Neumann
Herzog Fiesser
Postfach 26 02 32
80059 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 118 191	EP-A- 0 167 085
EP-A- 0 208 534	EP-B- 0 402 112
FR-A- 2 204 682	GB-A- 1 402 403
US-A- 3 803 285	

EP 0 682 691 B2

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft neue feste wasserfrei Waschmittel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Mischungen aus Fettalkoholsulfaten und nichtionischen Tensiden mit ausgewählten polymeren Verfestigungsmitteln versetzt sowie die Verwendung der Mischungen aus Fettalkoholsulfaten und nichtionischen Tensiden sowie den polymeren Verfestigungsmitteln als Rohstoffe Zur Herstellung fester und gegen Ausbluten beständiger Waschmittel.

Stand der Technik

[0002] Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel gelangen üblicherweise in Form von Pulvern, Granulaten oder Extrudaten auf den Markt. Als oberflächenaktive Bestandteile enthalten sie in der Regel Kombinationen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, die sich im Hinblick auf Reinigungswirkung und Schmutztragevermögen ideal ergänzen **[Chemie I.u.Zeit, 26, 292 (1992)]**. Während in der Vergangenheit die anionischen Tenside im Überschuß enthalten waren, besteht heute jedoch ein Bedürfnis nach Rezepturen mit einem erhöhten Gehalt an nichtionischen Tensiden. Hierunter sind insbesondere solche Rezepturen zu verstehen, bei denen der Anteil der nichtionischen Tenside im Vergleich zu dem der anionischen Tenside 100 bis 200 Gew.-% ausmacht. Während bei den anionischen Tensiden bislang Alkylbenzolsulfonate und zunehmend Fettalkoholsulfate im Vordergrund stehen, geht der Trend bei den nicht-ionischen Tensiden hin zu niedrig alkoxylierten Fettalkoholpolyglycolethern und Alkyloligoglucosiden **[Seifen-Öle-Fette-Wachse, 117,554 (1991)]**.

[0003] Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel dieser Art zeigen nicht nur ausgezeichnete anwendungstechnische Leistungen, sondern auch Vorteile bei der Kompaktierung zur Herstellung von Schwerpulvern mit Schüttgewichten von 600 bis 900 g/l. Von Nachteil ist jedoch, daß die anionischen Tenside zusammen mit den übrigen festen Rezepturbestandteilen nur eine begrenzte Kapazität besitzen, die meist flüssigen nichtionischen Tenside "aufzusaugen" und dauerhaft zu binden. Gerade bei den erwünschten Rezepturen mit besonders hohem Niotensidgehalt besteht somit die Gefahr des "Ausblutens", d. h. die flüssigen nichtionischen Tensiden werden von dem vorliegenden Feststoffgemisch allmählich freigesetzt. Die Folge ist eine Abnahme der Waschleistung der Rezeptur und ein allmähliches Durchfetten der handelsüblichen Kartonverpackungen; letzteres kann im übrigen als Indiz für den Grad des Ausblutens oder der Ausblutbeständigkeit herangezogen werden.

[0004] Gemäß der Lehre der **DE-A1 41 24 701** (Henkel) werden feste Waschmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Löslichkeit erhalten, indem man Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden Polyethylenglycolether mit einem Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 12.000, vorzugsweise 200 bis 600 zusetzt, und anschließend trocknet und/oder in feste Form bringt. Gemäß dem Ausführungsbeispiel 1 wird eine Waschmittelzubereitung, enthaltend C_{12/18}-Fettalkoholsulfat, C_{12/18}-Fettalkohol-5 EO-/C_{16/18}-Talgfettalkohol-5 EO-Addukt und - bezogen auf die Niotenside - Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von ca. 400 offenbart, die nach Homogenisierung extrudiert und zu Granulaten verarbeitet wird. Die Auflösegeschwindigkeit der resultierenden festen Waschmittel ist jedoch noch immer nicht zufriedenstellend. Zudem ist die Anwesenheit der erforderlichen großen Mengen an Polymer nicht erwünscht.

[0005] Aus der französischen Patentaumeldung FR-A-2 204 682 sind Waschmittelzusammensetzungen bekannt, die neben anionischen und nichtionischen Tensiden Polyethylenglycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2.000 bis 40.000 enthalten.

[0006] Gemäß der **EP-A2 0 208 534** werden in allgemeiner Form sprühgetrocknete Waschmittelzusammensetzungen offenbart, die neben anionischen Tensiden, nichtionische Tenside, Polyacrylate und Polyethylenglycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 20.000 enthalten. Die Lehre dieser Schrift geht dahin, daß man die Dispergierbarkeit von anionischen Tensiden verbessern kann, indem man ihnen Niotenside, Polyethylenglycolether und Polyacrylate zusetzt. Die tatsächlich eingesetzten PEG sind jedoch niedermolekular und weisen Molekulargewichte vorzugsweise im Bereich von 4.000 bis 20.000 auf (vgl. Seite 4, 2. Abschnitt). Im einzigen Ausführungsbeispiel wird eine Mischung enthaltend Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholsulfat beschrieben, der man ein C_{12/13}-Oxoalkohol-6,5 EO-Addukt, Natriumpolyacrylat und Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von ca. 8.000 zusetzt. Das Gewichtsverhältnis zwischen Niotensid und PEG beträgt 1 : 1.

[0007] Gegenstand der **DE-OS 21 24 526** sind Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit geregelter Schaumverhalten. Gemäß Beispiel 6 werden Zusammensetzungen offenbart, die Talgalkoholsulfat, Alkylbenzolsulfonat sowie Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von ca. 20.000 aufweisen.

[0008] Die Aufgabe der Erfindung hat nun darin bestanden, Verfahren zur Herstellung von festen wasserfreien Waschmitteln mit erhöhtem Gehalt an nichtionischen Tensiden zur Verfügung zu stellen, die gegen das Ausbluten der Niotenside dauerhaft beständig sind.

Beschreibung der Erfindung

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von ausgewählten polymeren Verfestigungsmitteln zu den niotensidreichen Rezepturen zu einer Verfestigung des Korns führt und ein Ausbluten flüssiger Komponenten dauerhaft und zuverlässig verhindert, ohne daß die anwendungstechnische Leistung der Rezepturen durch die Mitverwendung der Verfestigungsmittel nachteilig beeinflusst wird. Die Erfindung hat eine besondere Bedeutung für Mittel mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden; es ist jedoch auch möglich, Mittel mit vergleichsweise niedrigem Gehalt an nichtionischen Tensiden auf dem angegebenen Weg gegen Ausbluten zu stabilisieren.

[0010] Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß es im Hinblick auf die Eignung von Polyethylenglycolethern als polymere Verfestigungsmittel hinsichtlich des Molekulargewichtes eine kritische Grenze von 35.000 gibt. Unterhalb dieses Bereiches wird der gewünschte Effekt, die signifikante Verbesserung der Beständigkeit gegen Ausbluten, nicht erreicht.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von festen, wasserfreien Waschmitteln, durch SKET-Granulierung bei dem man Mischungen von Fettalkoholsulfaten der Formel (I)



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, und nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 mit 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die nichtionischen Tenside - polymerer Verfestigungsmittel versetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von

- b1) Polyethylenglycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 35.000 bis 500.000,
- b2) Ester von Dicarbonsäuren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 20.000,
- b3) Umesterungsprodukten von Dialkylcarbonat mit Polyethylenglycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 20.000 und
- b4) Oligo- bzw. Polysacchariden mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000.

Fettalkoholsulfate

[0012] Fettalkoholsulfate folgen der Formel (I)



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate sind wiederum Talgalkoholsulfate von besonderer Bedeutung, bei denen R^1 in Formel (I) für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Natrium steht.

Nichtionische Tenside

[0013] Als nichtionische Tenside kommen insbesondere Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II) in Betracht,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und m für Zahlen von 1 bis 10 steht.

[0014] Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 3 mol Propylenoxid und/oder 1 bis

10, vorzugsweise 2 bis 7 mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elastearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Erucylalkohol und Behenylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Addukte können dabei eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen und herstellungsbedingt noch einen Gehalt an freiem Fettalkohol enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 2 bis 7 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokostettalkoholschnitte.

[0015] Als weitere nichtionische Tenside kommen ferner **Alkyloligoglykoside** der Formel (III) in Betracht,



in der R³ für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

[0016] Alkyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 (Henkel) verwiesen.

[0017] Die Alkyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyloligoglykoside sind somit Alkyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), 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 Alkyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

[0018] Der Alkylrest R³ kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol und Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₁₂ C₁₈ (DP = 1 bis 3), die auf Basis von Kokosöl hergestellt werden können.

[0019] Die Fettalkoholsulfate der Formel I und nichtionischen Tenside können im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt werden.

Polymere Verfestigungsmittel

[0020]

b1) Als polymere Verfestigungsmittel kommen beispielsweise **Polyethylenglycolether (PEG)** mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 35.000 bis 500.000 in Betracht. Typische Beispiele sind Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 35.000 bis 100.000.

b2) Als weitere polymere Verfestigungsmittel kommen **Ester von Dicarbonsäuren** der Formel (IV) in Betracht,



in der y für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 steht, mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20.000 aufweisen. Typische Beispiele sind Ester und Polyester der Oxalsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure mit PEG 400, PEG 5000 und PEG 12.000. Produkte dieser Art zeichnen sich durch eine besonders vorteilhafte biologische Abbaubarkeit aus.

b3) Eine weitere Gruppe von geeigneten polymeren Verfestigungsmitteln stellen **Umesterungsprodukte** von Di-**alkylcarbonat mit Polyethylenglycolethern**, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20.000 aufweisen, dar. Typische Beispiele sind Umesterungsprodukte von Dimethylcarbonat mit PEG 400, PEG 5000 und PEG 12.000. Bei den Produkten handelt es sich üblicherweise um Mono/Di-Estergemische, die - der Statistik

folgend - noch Anteile der Alkylreste des als Ausgangsmaterial verwendeten Dialkylcarbonats enthalten können.

b4) Als weitere polymere Verfestigungsmittel kommen schließlich **Oligo- bzw. Polysaccharide** mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000 in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Polyglucose oder Polysorbit.

[0021] Die polymeren Verfestigungsmitteln können den nichtionischen Tensiden in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die nichtionischen Tenside - zugesetzt werden. Obschon es grundsätzlich möglich ist, ternäre Mischungen aus anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und polymeren Verfestigungsmitteln herzustellen, ist es doch i. a. vorteilhafter, zunächst die polymeren Verfestigungsmittel den nichtionischen Tensiden zuzusetzen und diese präformierte Mischung nach Erhärtung mit den anionischen Tensiden weiterzuverarbeiten.

[0022] Die ausgewählten polymeren Verfestigungsmittel können den nichtionischen Tensiden zugesetzt werden, wobei eine innige Vermischung unter Rühren oder Kneten gegebenenfalls unter Erwärmen sichergestellt werden muß. Im Sonderfall, daß das nichtionische Tenside ein Polyglycoether ist und das polymere Verfestigungsmittel ein PEG darstellt, kann die Mischung auch in-situ erzeugt werden, indem man ein Gemisch aus Fettalkohol und PEG gemeinsam alkoxyliert.

[0023] Für den Fall, daß eine besonders hohe Verfestigung der nichtionischen Tenside erforderlich ist und ein Ausbluten bzw. Fetten über einen sehr langen Zeitraum verhindert werden muß, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den polymeren Verfestigungsmitteln langkettige Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise C_{16/18}-Talglettsäure zuzusetzen.

Einsatzform der Fettalkoholsulfate

[0024] Die Fettalkoholsulfate der Formel I können in Form wäßriger Pasten oder trockener Pulver eingesetzt und anschließend mit den verfestigten nichtionischen Tensiden behandelt werden.

[0025] Üblicherweise werden Fettalkoholsulfate durch Umsetzung entsprechender Fettalkohole mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure zu sauren Schwefelsäurehalbestern oder Sulfonsäuren umgesetzt, die anschließend mit wäßrigen Basen neutralisiert werden. Die hierbei resultierenden wäßrigen Pasten mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-% - bezogen auf die Paste - stellen im Sinne der Erfindung geeignete Ausgangsstoff für die weitere Verarbeitung dar. Die wäßrigen Pasten können auch als sprühgetrocknete Pulver eingesetzt werden, wie sie nach konventionellen Turmpulververfahren zugänglich sind. Eine Variante besteht darin, nicht die wäßrigen, neutralisierten Produkte einer Sprühtrocknung zu unterwerfen, sondern die sauren Sulfierprodukte zusammen mit wäßrigen Basen zu versprühen und somit in einem Schritt zu neutralisieren und zu trocknen. Im Sinne der Erfindung kommen Fettalkoholsulfate sowohl in Form sprühneutralisierter, als auch sprühgetrockneter oder heißdampfgetrockneter Pulver als Ausgangsstoffe in Betracht. Zu Einzelheiten der Sprühtrocknung bzw. Sprühneutralisation von Tensiden sei auf **ROEMPP Chemielexikon, 9. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1992, S.4259/4260** verwiesen. Der bevorzugte Ausgangsstoff stellt - wie schon zuvor ausgeführt - Talgalkoholsulfat in Form wäßriger Pasten mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 65, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-%, oder sprühneutralisiertes, sprüh- bzw. heißdampfgetrocknetes Pulver dar.

Herstellung der leichtlöslichen Produkte

[0026] Die Herstellung der festen, wasserfreien Waschmittel kann auf verschiedensten Wegen erfolgen.

[0027] Eine besonders einfache Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, das Fettalkoholsulfat in Pulverform vorzulegen und mit der erforderlichen Menge des verfestigten nichtionischen Tensids innig zu vermischen. Für diesen Vorgang sind Bauteile wie beispielsweise Schaufelmischer der Fa.Lödige oder insbesondere Sprühmischer der Fa. Schugi von Vorteil, bei denen man das Aniontensid in der Mischkammer vorlegt und das verfestigte nichtionische Tenside aufdüst. Ferner ist es möglich, die Trocknung der Fettalkoholsulfatpasten und das Vermischen gleichzeitig in einem Wirbelschichttrockner durchzuführen. Es werden trockene, leichtlösliche Pulver erhalten, die - falls erforderlich - mit weiteren üblichen Waschmittelzusatzstoffen beaufschlagt und beispielsweise zu Waschmittel-Extrudaten verarbeitet werden können.

[0028] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Fettalkoholsulfate einer sogenannten **SKET-Granulierung** unterworfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich in der Wirbelschicht erfolgt. Dabei können die wäßrigen Pasten der anionischen Tenside und die verfestigten nichtionischen Tenside gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate 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 entgegengerührten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus

der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350°C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der SKET-Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein SKET-Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus der Aniontensid-Paste, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Aniontensid und verfestigtem nichtionischem Tensid umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Fettalkoholsulfate der Formel I in Pulverform mit den verfestigten nichtionischen Tensiden vermischt und die Mischung in einer Schneckenpresse homogenisiert und verfestigt. Die Extrusion erfolgt über eine Lochscheibe, so daß Preßstränge entstehen, die nach bekannten Verfahren zu Extrudaten oder Nadeln gewünschter Form und Abmessung mechanisch zerkleinert werden können. Extrudate dieser Form zeigen eine besonders hohe Auflösegeschwindigkeit und ein sehr gutes Einspülverhalten in der Waschmaschine.

[0030] Unabhängig von der Anbietungsform als Pulver, Granulat oder Extrudat können die festen, wasserfreien Waschmittel weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise Zeolithe, Phosphate, Phosphonate, Polycarboxyrate, Wasserglas, Soda und Borate enthalten, die ihnen vor, während oder nach der Verfestigung zugesetzt werden können.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0031] Die erfindungsgemäß hergestellten festen wasserfreien Waschmittel auf Basis Fettalkoholsulfate der Formel I und nichtionischer Tenside sowie polymerer Verfestigungsmitteln sind gegenüber dem Ausbluten der nichtionischen Tenside stabil und weisen ausgezeichnete Detergenseigenschaften auf.

[0032] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Mischungen erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthaltend

- a) Fettalkoholsulfate der Formel I und nichtionische Tenside im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 sowie
- b) die vorstehend beschriebenen ausgewählten polymeren Verfestigungsmittel

als Rohstoffe zur Herstellung von festen, wasserfreien Waschmitteln.

[0033] Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

I. Rezepturbeispiele

[0034] Eine Universalwaschmittelrezeptur mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden und ohne bzw. mit polymeren Verfestigungsmitteln einer Zusammensetzung gemäß Tab.1 wurde über eine Schneckenwalze extrudiert und über eine Lochscheibe (Durchmesser der Öffnungen : 0,9 mm) zu Strangpreßlingen verarbeitet, die kontinuierlich zu Extrudaten einer Korngröße von 0,9 mm zerkleinert wurden.

Tab. 1:

Zusammensetzung der Waschmittelrezepturen Prozentangaben als Gew.-% Hilfsstoffe ad 100 %.			
Komponenten	V1 %	B1 %	B2 %
Talgalkoholsulfat	10	10	10
Kokosalkohol 3 EO	15	15	15
PEG-100.000	0	3	5
Zeolith A	35	35	35
Natriumperborat	16	16	16
Wasserglas	7	7	7

Die Rezepturen B1 und B2 sind erfindungsgemäß; Rezeptur V1 dient dem Vergleich.

II. Anwendungstechnische Untersuchungen

[0035] Das Ausblutverhalten der Rezepturen wurde an unbedrucktem Karton der Stärke 0,4 mm bestimmt. Hierzu wurde der Karton waagrecht auf eine Rüttelunterlage montiert, jeweils 5 g der festen Rezepturen V1 sowie B1 und B2 aufgebracht und mit Hilfe von Glasringen (Durchmesser 5 cm) fixiert. Durch die gleichmäßige Bewegung wurde ein Abrieb der Testmischungen auf der Kartonoberfläche bewirkt und die Fettung visuell nach t = 1, 5 und 24 h beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengefaßt:

Tab.2:

Ausblutverhalten				
Bsp.	$\frac{t}{h}$	Fettung Rezeptur		
		V1	B1	B2
1	1	III	0	0
2	5	IV	0	0
3	24	V	I	I
<u>Beurteilung:</u> 0 = keine Fettung I = Fettspuren II = leichte Fettung III = deutliche Fettung IV = starke Fettung V = sehr starke Fettung				

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von festen, wasserfreien Waschmitteln, durch SKET-Granulierung bei dem man Mischungen von Fettalkoholsulfaten der Formel (I)



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12-22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, und nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9 mit 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die nichtionischen Tenside - polymerer Verfestigungsmittel versetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von

- Polyethylenglycolethem mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 35.000 bis 500.000,
- Ester von Dicarbonsäuren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 20.000,
- Umesterungsprodukten von Dialkylcarbonat mit Polyethylenglycolethem mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 20.000 und
- Oligo- bzw. Polysacchariden mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholsulfate der Formel (I) einsetzt, in der R^1 für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Natrium steht.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II) einsetzt,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und m für Zahlen von 1 bis 10 steht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als nichtionische Tenside Alkylo-
ligoglykoside der Formel (III) einsetzt,



in der R^3 für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als polymere Verfestigungsmittel Polyethylenglycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 35.000 bis 100.000 einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als polymere Verfestigungsmittel Ester von Dicarbonsäuren der Formel (IV),



in der y für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 steht, mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20.000 aufweisen, einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als polymere Verfestigungsmittel Umesterungsprodukte von Dialkylcarbonat mit Polyethylenglycolthern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20.000 aufweisen, einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als polymere Verfestigungsmittel Oligo- bzw. Polysaccharide mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000 einsetzt.
9. Verwendung von Mischungen erhältlich nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Rohstoffe zur Herstellung von festen, wasserfreien Waschmitteln.

Claims

1. A process for the production of Solid, water-free detergents by SKET granulation in which 1 to 50% by weight - based on the nonionic surfactants - of polymeric solidifying agents selected from the group consisting of

- b1) polyethylene glycol ethers with an average molecular weight of 35,000 to 500,000,
- b2) esters of dicarboxylic acids with an average molecular weight of 400 to 20,000,
- b3) transesterification products of dialkyl carbonate with polyethylene glycol ethers with an average molecular weight of 400 to 20,000 and
- b4) oligo- or polysaccharides with a degree of condensation of 5 to 1,000

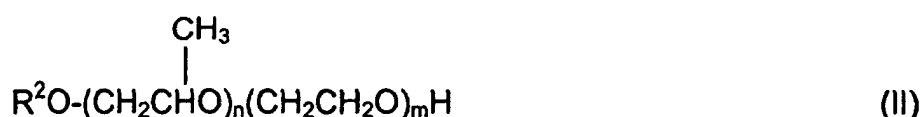
is added to mixtures of fatty alcohol sulfates corresponding to formula (I):



in which R^1 is a linear or branched alkyl and/or alkenyl group containing 12 to 22 carbon atoms and X is an alkali metal and/or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium, and nonionic surfactants in a ratio by weight of 9:1 to 1:9.

2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** fatty alcohol sulfates corresponding to formula (I), in which R^1 is an alkyl group containing 16 to 18 carbon atoms and X is sodium, are used.

3. A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** fatty alcohol polyglycol ethers corresponding to formula (II):



in which R^2 is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 6 to 18 carbon atoms and 0, 1, 2 or 3 double bonds, n is 0 or a number of 1 to 3 and m is a number of 1 to 10, are used as the nonionic surfactants.

4. A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** alkyl oligoglycosides corresponding to formula (III):



in which R^3 is an alkyl group containing 6 to 22 carbon atoms, G is a sugar unit containing 5 or 6 carbon atoms and p is a number of 1 to 10, are used as the nonionic surfactants.

5. A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** polyethylene glycol ethers with an average molecular weight of 35,000 to 100,000 are used as the polymeric solidifying agents.

6. A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** esters of dicarboxylic acids corresponding to formula (IV):



in which y is 0 or a number of 1 to 12, with polyethylene glycol ethers having an average molecular weight of 400 to 20,000 are used as the polymeric solidifying agents.

7. A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** transesterification products of dialkyl carbonate with polyethylene glycol ethers having an average molecular weight of 400 to 20,000 are used as the polymeric solidifying agents.

8. A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** oligosaccharides or polysaccharides having a degree of condensation of 5 to 1,000 are used as the polymeric solidifying agents.

9. The use of mixtures obtainable by the process claimed in claims 1 to 8 as raw materials for the production of solid water-free detergents.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'agents de lavage, solides, anhydres, par granulation selon le procédé SKET, dans lequel on additionne des mélanges de sulfates d'alcool gras de formule I

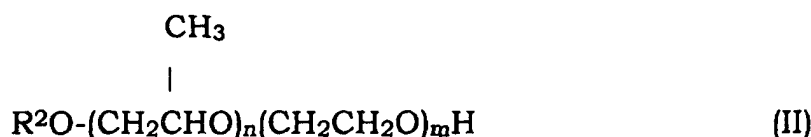


dans laquelle R^1 représente un reste alkyle et/ou alkényle, linéaire ou ramifié, ayant de 12 à 22 atomes de carbone et X représente un métal alcalin et/ou alcalino-terreux, un ammonium, un alkylammonium, un alkanolammonium ou un glucammonium, et des agents tensioactifs non ioniques dans un rapport en poids allant de 9 :1 à 1 :9, avec de 1 à 50 % en poids - rapporté aux agents tensioactifs non ioniques - d'agents de solidification polymères choisis dans le groupe formé par :

- b1) éthers de polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen allant de 35 000 à 500 000,
- b2) esters d'acides dicarboxyliques ayant un poids moléculaire moyen de 400 à 20 000,
- b3) produits de transestérification de carbonate de dialkyle avec des éthers de polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen allant de 400 à 20 000 et
- b4) des oligo- ou des polysaccharides ayant un degré de condensation allant de 5 à 1000.

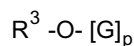
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** on met en oeuvre des sulfates d'alcool gras de la formule (I) dans laquelle R^1 représente un radical alkyle ayant de 16 à 18 atomes de carbone et X du sodium.

3. Procédé selon les revendications 1 à 2, **caractérisé en ce qu'** on met en oeuvre comme tensioactifs non ioniques des éthers d'alcools gras de polyglycol de la formule (II),



dans laquelle R^2 représente un radical hydrocarbure linéaire ou ramifié, aliphatique ayant de 6 à 18 atomes de carbone et 0,1,2 ou 3 doubles liaisons, n représente 0 ou des nombres de 1 à 3 et m des nombres de 1 à 10.

4. Procédé selon les revendications 1 à 2, **caractérisé en ce qu'** on met en oeuvre comme tensioactifs non ioniques des alkyloligoglycosides de la formule (III),



dans laquelle R^3 représente un radical alkyle avec de 6 à 22 atomes de carbone, G un radical sucre ayant 5 ou 6 atomes de carbone et p un nombre de 1 à 10.

5. Procédé selon les revendications 1 à 2, **caractérisé en ce qu'** on met en oeuvre comme agents de stabilisation polymères des éthers de polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen de 35 000 à 100 000.

6. Procédé selon les revendications 1 à 2, **caractérisé en ce qu'**

on met en oeuvre comme agents de stabilisation polymères des esters d'acides dicarboxyliques de la formule (IV),



5

dans laquelle y représente 0 ou des nombres de 1 à 12, avec des éthers de polyéthylèneglycol, qui ont un poids moléculaire moyen de 400 à 20 000.

10

7. Procédé selon les revendications 1 à 2,

caractérisé en ce qu'

on met en oeuvre comme agents de stabilisation polymères des produits de transestérification de carbonate de dialkyle avec des éthers de polyéthylèneglycol, qui ont un poids moléculaire moyen de 400 à 20 000.

15

8. Procédé selon les revendications 1 à 2,

caractérisé en ce qu'

on met en oeuvre comme agents de stabilisation polymères des oligo- ou polysaccharides ayant un degré de condensation de 5 à 1000.

20

9. Utilisation de mélanges obtenus selon le procédé d'après les revendications 1 à 8 en tant que matières premières pour la fabrication d'agents de lavage solides, anhydres.

25

30

35

40

45

50

55