

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 840 780 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

15.11.2000 Patentblatt 2000/46

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP96/02905

(21) Anmeldenummer: **96922901.2**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/03181 (30.01.1997 Gazette 1997/06)

(22) Anmeldetag: **03.07.1996**

(54) **GRANULARES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT HOHER SCHÜTTDICHTHE**

HIGH BULK DENSITY GRANULATED WASHING OR CLEANING PRODUCT

PRODUIT GRANULE DE LAVAGE OU DE NETTOYAGE A MASSE VOLUMIQUE APPARENTE
ELEEVE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR IT LI NL

(30) Priorität: **12.07.1995 DE 19524722**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

13.05.1998 Patentblatt 1998/20

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

• **SCHNEPP, Kathrin**

D-40595 Düsseldorf (DE)

• **MARKIEFKA, Josef**

D-40595 Düsseldorf (DE)

• **WICHE, Adolf**

D-40597 Düsseldorf (DE)

• **SCHUMACHER, Eric**

D-40764 Langenfeld (DE)

• **GREGER, Manfred**

D-40599 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-91/02047

WO-A-95/23207

WO-A-96/10070

WO-A-96/38530

DE-A- 4 325 500

DE-A- 4 335 955

DE-A- 4 406 210

DE-A- 4 434 500

US-A- 4 399 049

EP 0 840 780 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein aus mehreren granularen Komponenten zusammengesetztes Wasch- oder Reinigungsmittel mit hoher Schüttdichte sowie ein Extrusionsverfahren zur Herstellung von Vorprodukten, die bei der Herstellung derartiger Mittel eingesetzt werden.

[0002] Die zunehmende Schüttgewichtserhöhung marktüblicher Waschmittelgranulate wird hauptsächlich durch eine immer kompakter werdende Kornstruktur der Granulate erreicht, wodurch die Porosität der Granulate bis hin zu einer nahezu vollständigen Aufhebung des zusammenhängenden Porensystems abnimmt. Mit der Abnahme der Porosität ist im allgemeinen jedoch auch eine unerwünschte Löseverzögerung verbunden, die im Extremfall zu Ablagerungen von Waschmittelgranulaten auf Textilien führen kann.

[0003] Diese unerwünschte Löseverzögerung wird auch dadurch hervorgerufen, daß viele Tenside und zwar sowohl anionische als auch nichtionische Tenside und vor allem Tensidmischungen bei der Wiederauflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Bereits bei Tensidgehalten von 15 Gew.-% und darüber, bezogen auf das Mittel, kann es bei der Wiederauflösung der Mittel in Wasser zu unerwünschten und löseverzögernden Vergelungen kommen.

[0004] Aus dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 sind granulare bzw. extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l bekannt, welche anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein festes, rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel enthält, bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten und anschließend mit Hilfe eines Rondiergerätes verrundet wird. Die so hergestellten Extrudate können nachträglich mit anderen Granulaten vermischt werden, wobei in einer vorteilhaften Ausführungsform der Anteil der Extrudate in den fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln mehr als 60 Gew.-% beträgt.

[0005] Aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 25 500 ist eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens bekannt, die im wesentlichen darin besteht, daß man Aniontenside ausschließlich über vorgefertigte pulverförmige oder granuläre Zubereitungsformen in das zur Extrusion vorgesehene Vorgemisch einbringt. Neutralsalz wie Natriumsulfat kann in den so hergestellten Mitteln enthalten sein, allerdings wird es vollständig in separater Form in das zu extrudierende Vorgemisch eingebracht.

[0006] Auch die deutsche Patentanmeldung DE 43 35 966 betrifft eine Weiterentwicklung des genannten Verfahrens, dahingehend, daß man Alkylsulfate mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen allein oder in Mischung in Form eines in einer Wirbelschicht granulierten Granulats in das zu extrudierende Vorgemisch einarbeitet. Die Verwendung von nichtionischen Tensiden, Natriumsilikat und Salzen von Copolymeren der Acrylsäure und der Maleinsäure als Plastifizierhilfsmittel oder Gleitmittel ist in diesem Dokument ebenfalls offenbart.

[0007] Aus der deutschen Patentanmeldung DE 41 24 701 ist bekannt, daß die Lösegeschwindigkeit extrudierter Mittel dadurch verbessert werden kann, daß man flüssige Niotenside in inniger Abmischung mit Strukturbrechern, insbesondere Polyalkylenglykolen, deren Mono- oder Disulfaten und/oder -sulfosuccinaten, in für die Extrusion vorgesehenen Vorgemisch einsetzt. Diese Maßnahme reicht jedoch nicht in allen Fällen aus, um die Lösegeschwindigkeit des gesamten Mittels zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung 195 19 139 wird zur Lösung dieses Problems vorgeschlagen, ein Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l aus mindestens zwei verschiedenen granularen Komponenten aufzubauen, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei die extrudierte(n) Komponente(n) in Mengen von 30 Gew.-% bis 85 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in dem Mittel enthalten ist (sind), der Gehalt der extrudierten Komponente(n) an Tensid weniger als 15 Gew.-% beträgt und mindestens eine nicht-extrudierte granulare und tensidhaltige Komponente in den Mengen im Mittel enthalten ist, daß durch diese Komponente mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt wird.

[0008] Um möglichst hohe Schüttdichten des gesamten Mittels zu erreichen, ist es erforderlich, daß auch die einzelnen Komponenten, wie insbesondere die granularen Komponenten und auch die gegebenenfalls vorhandenen Feinkornanteile bereits sehr hohe Schüttdichten aufweisen.

[0009] In diesem Zusammenhang wurde gefunden, daß sich insbesondere bei den relativ tensidarmen extrudierten Komponenten der obengenannten deutschen Patentanmeldung 195 19 139 die Schüttdichte nur dann über einen Wert von etwa 750 g/l steigern läßt, wenn man eine geringere Kornstabilität der extrudierten Komponente in Kauf nehmen will. Diese geringere Kornstabilität äußert sich darin, daß beim Vermischen mit den übrigen granularen Komponenten oder im Extremfall bereits im Verrundungsschritt direkt anschließend an die Extrusion die extrudierte Komponente zerfällt und - möglicherweise durch den Verlust ihrer angenähert kugeligen Form zu unregelmäßigen Granulaten und damit - zu einer Verringerung des Schüttgewichtes des gesamten Mittels wie auch zur Verschlechterung seines Riesel- und Schüttverhaltens führt.

[0010] Es bestand deshalb die Aufgabe, das Schüttgewicht der extrudierten Komponente ohne Verlust der Kornstabilität zu steigern und damit die Riesel- und Schüttfähigkeit des aus mehreren granularen Komponenten bestehenden

Wasch- oder Reinigungsmittels wie auch dessen Schüttgewicht zu erhöhen, ohne daß es zu Verschlechterungen der Löseeigenschaften des Mittels kommt.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, daß man diese Aufgabe durch den Verzicht auf Strukturbrecher und nichttensidische organische Plastifizierungsmittel im zu extrudierenden Vorgemisch lösen kann.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein granulares Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l, enthaltend eine extrudierte Komponente sowie anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-%, wobei mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten in dem Mittel enthalten sind, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei die extrudierte(n) Komponente(n) in Mengen von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in dem Mittel enthalten ist (sind) und mindestens eine nicht-extrudierte granulare und tensidhaltige Komponente in den Mengen im Mittel enthalten ist, daß durch diese Komponente mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt wird, wobei der Gehalt der extrudierten Komponente(n) an Tensiden 0 bis weniger als 35 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 24 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige extrudierte Komponente, beträgt, und mindestens ein nach dem nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Vorprodukt enthalten ist.

[0013] Die Definition des Begriffs "Strukturbrecher" folgt aus der in der deutschen Patentanmeldung DE 41 24 701 gebrauchten Verwendung dieses Begriffs mit der Ausnahme, daß Wasser im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht als Strukturbrecher verstanden wird. Auch bei den hier vorliegenden extrudierten Komponenten wird jedoch ein möglichst geringer Gehalt an freiem Wasser angestrebt.

[0014] Bei der Herstellung von obengenannten Wasch- oder Reinigungsmitteln, bei denen ein Gemisch von Inhaltsstoffen zur Extrusion kommt, welches wie bereits in EP-B-0 486 592 vorgeschlagen sprühgetrocknete Merkomponentenpulver ("Turmpulver") enthält, wurde beobachtet, daß eine weitere Verbesserung der Kornstabilität der extrudierten Komponente und eine weitere Erhöhung des Schüttgewichtes der fertigen Mittel zu erreichen ist, wenn nicht das gesamte in dem zur Extrusion vorgesehenen Vorgemisch enthaltene anorganische Neutralsalz, wie Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat, über das Turmpulver eingebracht wird, sondern zumindest anteilsweise separat dem Vorgemisch zugesetzt wird. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Vorprodukts, das geeignet zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l ist, dessen Gehalt an Tensiden 0 bis weniger als 35 Gew.-% beträgt und welches eine Schüttdichte von mindestens 760 g/l, vorzugsweise im Bereich von 770 g/l bis 870 g/l und insbesondere im Bereich von 790 g/l bis 850 g/l aufweist, durch Extrusion eines Vorgemischs, welches vorzugsweise durch Extrusion eines turmpulverhaltigen Vorgemisches hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, daß es frei von Strukturbrecher und nichttensidischem organischem Plastifizierungsmittel ist und man in ihm enthaltenes anorganisches Neutralsalz in Mengen von, jeweils bezogen auf den Neutralsalzgehalt im Vorprodukt, 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere von 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% durch separates Zumischen und auf 100 Gew.-% als Bestandteil granularer Komponenten, die sonstige Inhaltsstoffe enthalten, dem zu extrudierenden Vorgemisch zuführt. Separates Zumischen soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß das Neutralsalz als Einzelkomponente, beispielsweise als Pulver, oder als pulverförmiges Gemisch mehrerer Neutralsalze eingearbeitet wird und nicht als Bestandteil von granulären Komponenten, die sonstige Inhaltsstoffe, beispielsweise Tenside, enthalten. Die Mengen von derart separat zugemischtem Neutralsalz betragen vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf zu extrudierendes Vorgemisch.

[0015] Im Rahmen der Beschreibung der Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß der Erfindung werden auch extrudierte Komponenten zu den granularen Komponenten gezählt. In den Fällen, in denen es unerheblich ist, ob eine Komponente extrudiert ist oder nicht, wird deshalb der übergeordnete Begriff der granularen Komponente gewählt.

[0016] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Tensiden einschließlich der Seifen beträgt insgesamt vorzugsweise 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% und insbesondere 18 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

[0017] Als Tenside kommen in den granularen Komponenten und insbesondere in den extrudierten Komponenten sowohl Aniontenside als auch Gemische aus anionischen und nichtionischen Tenside in Betracht. Als Aniontenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-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 C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Weiterhin geeignet sind auch die Ester von α -Sulfosäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie deren Disalze. So kommen auch sulfierte Fettsäureglycerinester in Betracht. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von Glycerin 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. Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α -

ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfurierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der α -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

[0018] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂- bis C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀- bis C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die äquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆- bis C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆- bis C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Kraft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂- bis C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂- bis C₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆- bis C₁₈-Fettalkylsulfaten oder C₁₂- bis C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆- bis C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt der Anmelderin) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

[0019] Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0020] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0021] Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nicht-ionische Tenside wie unten beschrieben darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0022] Zu den besonders bevorzugten Aniontensiden gehören Alkylbenzolsulfonate und/oder sowohl geradkettige als auch verzweigte Alkylsulfate.

[0023] Zusätzlich zu den synthetischen anionischen Tensiden kommen auch Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Eruca-säure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0024] Die anionischen Tenside inklusive der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0025] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂- bis C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉- bis C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃- bis C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂- bis C₁₈-Alkohole

mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂- bis C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂- bis C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingenge Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0026] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die statistische Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden widerspiegelt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0027] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0028] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge derartiger nichtionischer Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0029] Weitere geeignete Tenside sind Fettsäurepolyhydroxyamide der Formel (I),



in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0030] Erfindungsgemäß enthalten die Mittel mindestens 2 verschiedene granulare Komponenten, deren einziger Unterschied darin bestehen kann, daß die eine Komponente extrudiert ist, während die andere Komponente nach einem anderen Verfahren hergestellt wurde. Vorteilhafterweise unterscheiden sich die extrudierte(n) Komponente(n) und die nicht-extrudierte(n) Komponente(n) aber auch in ihrer Zusammensetzung.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere extrudierte Komponente(n), wobei der Anteil der extrudierten Komponente(n) 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt. Es ist dabei weiterhin bevorzugt, daß mindestens eine der vorhandenen extrudierten Komponenten oder für den Fall, daß nur eine extrudierte Komponente vorliegt, daß dann die extrudierte Komponente Tenside enthält, wobei der Gehalt jeder extrudierten Komponente an Tensiden weniger als 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 14 Gew.-% und vorzugsweise 6 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf die extrudierte Komponente, beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel tensidhaltige extrudierte Komponenten in den Mengen, daß dadurch 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt werden.

[0032] Die extrudierten Komponenten können dabei nach jedem der bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist dabei jedoch ein Verfahren gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 486 592 oder der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/09111. Die Größe der so hergestellten nahezu kugelförmigen Extrudate liegt vorzugsweise zwischen 0,8 mm und 2 mm.

[0033] Die nicht-extrudierte granulare und tensidhaltige Komponente enthält Aniontenside oder eine Kombination anionischer und nichtionischer Tenside vorzugsweise in Mengen von 30 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die nicht-extru-

dierte granulare Komponente. Es ist bevorzugt, daß die nicht-extrudierte granulare Komponente Aniontenside enthält, aber weitgehend frei von nichtionischen Tensiden ist. Vorteilhafterweise werden als Aniontenside Alkylbenzolsulfonate und/oder geradkettige und/oder verzweigte Alkylsulfate eingesetzt.

[0034] Die nicht-extrudierten granularen und tensidhaltigen Komponenten sind dabei vorzugsweise in den Mengen in den Mitteln enthalten, daß durch sie 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt werden.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden tensidhaltige extrudierte Komponenten und tensidhaltige nicht-extrudierte granulare Komponenten eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von tensidhaltiger extrudierter Komponente zu nicht-extrudierter tensidhaltiger granularer Komponente 6:1 bis 2:1 und insbesondere 5:1 bis 3:1 beträgt

[0036] Die nicht-extrudierte granulare Komponente oder die weiteren nicht-extrudierten granularen Komponenten, insbesondere die tensidhaltigen Komponenten, können nach jedem der heute bekannten Verfahren, beispielsweise mittels Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung, Sprühneutralisation oder Granulierung hergestellt worden sein. Hierbei sind aniontensidhaltige granulare Komponenten bevorzugt, die durch Sprühneutralisation gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 25 968 oder durch Granulierung und gegebenenfalls gleichzeitige Trocknung in einer Wirbelschicht gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/04162 und WO-A-94/18303 erhalten werden. Die Korngrößenverteilung der nicht-extrudierten tensidhaltigen Granulate sollte aus Homogenitätsgründen nicht grundlegend verschieden von den Korngrößenverteilungen der übrigen Komponenten sein, so daß das Korngrößenspektrum nicht allzu sehr verbreitert wird. Insbesondere nach der Lehre der WO-A-93/04162 lassen sich Granulate in der Wirbelschicht von nahezu beliebiger Korngröße und Korngrößenverteilung herstellen. Besonders bevorzugt sind daher nicht-extrudierte tensidhaltige Granulate, die nahezu kugelförmig sind und eine Korngrößenverteilung aufweisen, die in etwa auch der Korngrößenverteilung einer anderen granularen Komponente, beispielsweise eines Enzym-Granulats, eines Schauminhibitor-Granulats, eines Bleichaktivator-Granulats und insbesondere eines extrudierten Granulats entspricht.

[0037] Als in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Oxidasen, Peroxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen beziehungsweise Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Die Enzyme sind vorzugsweise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0038] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. 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 Bistearylethylendiarnid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden und bilden somit eine weitere granulare Komponente der erfindungsgemäßen Mittel. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiarnid und Mischungen aus Paraffinen und Silikonem auf anorganischen Trägern bevorzugt. Granulate, welche Mischungen aus Paraffinen und Silikonem im Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 3:1 enthalten, sind hierbei besonders bevorzugt.

[0039] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N,N-Tetraacetylethylendiarnid (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN). Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Be-

reich. Insbesondere werden die Bleichaktivatoren in granularer Form, also als weitere granuläre Komponente in die erfindungsgemäßen Mittel in den Mengen eingebracht, daß die Mittel 1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, an Bleichaktivator enthalten.

[0040] Weitere Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel sind vorzugsweise anorganische und organische Buildersubstanzen, Bleichmittel, Substanzen, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit positiv beeinflussen, Vergrauungsinhibitoren, gegebenenfalls Substanzen, welche die Löslichkeit und die Lösegeschwindigkeit der einzelnen granularen Komponenten und/oder der gesamten Mittel verbessern, textilweichmachende Stoffe, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe sowie alkalische und/oder neutrale Salze in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze.

[0041] Als anorganische Buildersubstanz eignet sich beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith in Waschmittelqualität. Geeignet sind insbesondere Zeolith A und/oder P sowie ggf. Zeolith X und Mischungen aus A und X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Zeolithe können sowohl in den extrudierten Komponenten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein.

[0042] Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 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. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. 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 β- als auch δ-Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikate beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden können, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. Kristalline schichtförmige Natriumsilikate können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein. Vorzugsweise werden sie jedoch in nicht-extrudierter granularer Form in das Mittel eingebracht.

[0043] Auch amorphe Silikate, sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche in Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, können Sekundärwaschvermögen besitzen und als Buildersubstanzen eingesetzt werden. Es kann sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 nm bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis maximal 50 nm und insbesondere bis maximal 20 nm bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind dabei Silikate und silikatische Compounds gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 00 024 oder Silikate und Silikat-Compounds, beispielsweise solche, die im Handel unter den Bezeichnungen Nabion 15® oder Britesil® (Akzo-PQ) erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind auch sprühgetrocknete Natriumcarbonat-Natriumsilikat-Compounds, die zusätzlich Tenside, insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate oder Alkylsulfate einschließlich der 2,3-Alkylsulfate enthalten können. Amorphe Silikate und Silikat-Compounds wie die genannten Silikat-CarbonatCompounds können ebenfalls in den extrudierten wie auch in nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein.

[0044] Zusätzlich zu den Alkalicarbonaten oder anstelle der Alkalicarbonate, insbesondere der Natriumcarbonate, können auch Bicarbonate, insbesondere Natriumbicarbonate in den Mitteln enthalten sein. Als amorphe Silikate werden vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, als amorphe Silikate mit Sekundärwaschvermögen vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,0 eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 Gew.-% und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 30 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 25 Gew.-%.

[0045] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0046] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acryl-

säure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch Ter- und Quadropolymere, beispielsweise solche, die gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol beziehungsweise Vinylalkohol-Derivate oder gemäß dem deutschen Patent DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0047] Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

[0048] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren beziehungsweise deren Salze und Derivate zu nennen.

[0049] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0050] Die organischen Buildersubstanzen können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten eingesetzt werden, wobei der Einsatz in der extrudierten Komponente bevorzugt ist.

[0051] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat sowie das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat und/oder Percarbonat eingesetzt wird. Die Bleichmittel können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten Komponenten des Mittels enthalten sein. Dabei ist es bevorzugt, Perborate über extrudierte Komponenten in das Mittel einzubringen, während Percarbonate vorzugsweise in Form nahezu kugelförmiger nicht-extrudierter Granulate eingesetzt werden.

[0052] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. 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 wird. 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 mit Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalat und/oder Polyethylenglykolterephthalat oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivate von diesen. Diese Substanzen können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein, wobei ihr Gehalt in den nicht-extrudierten granularen Komponenten bevorzugt ist.

[0053] 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, zum Beispiel abgebaute Stärke und Aldehydstärken. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkyl-cellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt. Auch diese Substanzen können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein.

[0054] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch

Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0055] Die obengenannten weiteren Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel können auch als feinkörnige Komponenten in den Mitteln enthalten sein. Unter feinkörnigen Komponenten werden solche verstanden, die eine Teilchengröße kleiner als 0,2 mm aufweisen. Aus Homogenitätsgründen und um Separierungen zu vermeiden sind derartige Feinkornanteile vorzugsweise jedoch nur in Mengen nicht oberhalb 10 Gew.-% und insbesondere nicht oberhalb 5 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

[0056] Einige feinkörnige Komponenten können auch dazu benutzt werden, vorhandene Granulate abzapudern, dadurch beispielsweise Klebrigkeiten der Granulate zu verringern und die Schüttdichten der einzelnen Granulate als auch des gesamten Mittels zu erhöhen. Geeignete derartige Oberflächenmodifizierer sind zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-994/01526 bekannt. Neben weiteren geeigneten sind dabei feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, die auch hydrophobiert sein können, amorphe Silikate, Fettsäuren oder Fettsäuresalze, beispielsweise Calciumstearat, insbesondere jedoch Fällungskieselsäuren, Mischungen aus Zeolith und Kieselsäuren oder Mischungen aus Zeolith und Calciumstearat bevorzugt.

[0057] Die Schüttdichte der granularen Wasch- oder Reinigungsmittel liegt oberhalb 600 g/l, vorzugsweise bei mindestens 725 g/l und insbesondere im Bereich von 745 g/l bis 950 g/l. Aufgrund der hohen Anteile an kugelförmigen Granulaten tritt das Phänomen auf, daß die Dichte des granularen Mittels nach dem Schöpfen mit einem derzeit handelsüblichen Schöpfgefäß aus einer handelsüblichen Packung, die sogenannte Schöpfdichte, höher ist als die zunächst festgestellte Schüttdichte. Vorzugsweise liegt die Schöpfdichte der Mittel bei Werten oberhalb von 790 g/l, insbesondere im Bereich von 800 g/l bis 820 g/l. Um derart hohe Dichten des gesamten Mittels zu erreichen, ist es erforderlich, daß auch die einzelnen und insbesondere die granularen Komponenten bereits hohe Schüttdichten aufweisen.

[0058] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, von denen mindestens eine extrudiert ist, mit nicht-extrudierten granularen Komponenten, beispielsweise sprühgetrockneten und/oder granulierten Komponenten miteinander vermischt werden können. Dabei ist es auch möglich, daß sprühgetrocknete oder granulierten Komponenten nachträglich in der Aufbereitung zum verkaufsfertigen Mittel beispielsweise mit nichtionischen Tensiden, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, nach den üblichen Verfahren beaufschlagt werden. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn weitere einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, Citrat beziehungsweise Zitronensäure oder andere Polycarboxylate beziehungsweise Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Zeolith und/oder Schichtsilikate, beispielsweise schichtförmige kristalline Disilikate, hinzugemischt werden, wobei der Anteil an Feinkornanteilen im Mittel, also an Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 0,2 mm, nicht oberhalb 15 Gew.-%, insbesondere nicht oberhalb 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, liegen sollte.

Beispiele

Es wurden Waschmittel der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung hergestellt:

[0059]

Tabelle 1:

Zusammensetzung [Gew.-%]					
		V1	V2	M1	M2
(a)	TP1	47,4	43,8	45,8	-
(b)	TP2	-	-	-	46,7
(c)	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	2,9	2,9	2,9	2,8
(d)	Perboratmonohydrat	11,9	11,9	11,9	11,6
(e)	Polyethylenglykol (Molgewicht 400)	2,0	2,0	-	-
(f)	Natriumsulfat	-	3,6	3,6	1,4
(g)	Alkylsulfat ¹⁾	14,1	14,1	14,1	15,8

1) Granulat aus 85 Gew.-% der Natriumsalze von Kokos- und Talgfettalkoholsulfat im Gewichtsverhältnis 1:1, 12 Gew.-% Natriumsulfat, Rest un-sulfatierte Anteile und Wasser; hergestellt durch Granulierung und gleichzeitige Trocknung in der Wirbelschicht.

EP 0 840 780 B1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Zusammensetzung [Gew.-%]					
		V1	V2	M1	M2
(h)	Tetraacetylenhydriammin-Granulat	7,0	7,0	7,0	7,0
(i)	Silikon-Schauminhibitorgranulat	3,6	3,6	3,6	3,6
(j)	Enzyme (Protease/Lipase/Cellulase)	1,6	1,6	1,6	1,6
(k)	Kieselsäure	1,5	1,5	1,5	1,5
(l)	Wasser	7,9	7,3	7,6	7,5
(m)	Salze aus Lösungen	Rest auf 100			

[0060] Die in vorstehender Tabelle 1 aufgeführten Mittel (**V1**, **V2**, **M1** beziehungsweise **M2**) enthielten jeweils ein gemäß der Lehre des genannten europäischen Patents EP-B-0 486592 hergestelltes Extrudat (**VE1**, **VE2**, **ME1** beziehungsweise **ME2**) aus den Bestandteilen (a) bis (f), (l) und (m) in den angegebenen Mengenanteilen, jeweils bezogen auf Fertigprodukt. Die Komponente (k) diente zum nachträglichen Abpulvern der extrudierten Granulate. Die granularen Komponenten (g) bis (j) wurden nachträglich zugemischt. Die Turmpulver **TP1** beziehungsweise **TP2** (Komponenten a und b) wurden durch Sprühtrocknen wäßriger Aufschlämmungen hergestellt und bestanden aus den in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Inhaltsstoffen in den jeweiligen Mengen (bezogen auf Turmpulver):

Tabelle 2:

Zusammensetzung [Gew.-%] der Turmpulver		
	TP1	TP2
C ₉ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	13,9	15,6
5fach ethoxylierter Talgalkohol	1,0	1,1
Seife	1,7	1,9
Zeolith Na-A	35,9	42,0
Natriumcarbonat	16,5	6,3
Natriumsulfat	7,3	8,2
Natriumsilikat (Na ₂ O:SiO ₂ 1:3,0)	3,0	3,4
Copolymeres Na-Salz der Acrylsäure	5,4	6,0
Wasser und Salze aus Lösungen	Rest auf 100	

[0061] Die erfindungsgemäßen Mittel **M1** beziehungsweise **M2** enthielten keinen Strukturbrecher und kein nichttensidisches organisches Pastifizierungsmittel (Komponente e) in den Extrudaten (**ME1** beziehungsweise **ME2**).

[0062] In Tabelle 3 sind die Schüttdichten der extrudierten Komponenten **VE1**, **VE2**, **ME1** und **ME2** wie auch der aus diesen hergestellten Mittel **V1**, **V2**, **M1** und **M2** angegeben. Man erkennt, daß nur bei Abwesenheit des nichttensidischen Plastifizierungsmittels beziehungsweise Strukturbrechers (Komponente e) Extrudate mit hoher Kornstabilität und hohem Schüttgewicht hergestellt werden können, die zu fertigen Mitteln mit ebenfalls hohem Schüttgewicht führen. Das Löseverhalten der erfindungsgemäßen Mittel **M1** und **M2** und der Vergleichsmittel **V1** und **V2** war ohne signifikanten Unterschied gut.

Tabelle 3:

Schüttgewichte [g/l]	
Zusammensetzung	Schüttgewicht
VE1	760

Tabelle 3: (fortgesetzt)

Schüttgewichte [g/l]	
Zusammensetzung	Schüttgewicht
V1	681
VE2	798
V2	676
ME1	810
M1	736
ME2	812
M2	775

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Vorprodukts, das geeignet zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l ist, dessen Gehalt an Tensiden 0 bis weniger als 35 Gew.-% beträgt und welches eine Schüttdichte von mindestens 760 g/l aufweist, durch Extrusion eines Vorgemischs, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Strukturbrecher und nichttensidischem organischem Plastifizierungsmittel ist und man in ihm enthaltenes anorganisches Neutralsalz in Mengen von, jeweils bezogen auf den Neutralsalzgehalt im Vorprodukt, 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% durch separates Zumischen und auf 100 Gew.-% als Bestandteil granularer Komponenten, die sonstige Inhaltsstoffe enthalten, dem zu extrudierenden Vorgemisch zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorprodukt eine Schüttdichte im Bereich von 770 g/l bis 870 g/l, insbesondere im Bereich von 790 g/l bis 850 g/l aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das im Vorprodukt enthaltene anorganische Neutralsalz in Mengen von 30 Gew.-% bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Neutralsalzgehalt im extrudierten Produkt, durch separates Zumischen dem Vorgemisch zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein turmpulverhaltiges Vorgemisch extrudiert.
5. Granulares Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l, enthaltend eine extrudierte Komponente sowie anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-%, wobei mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten in dem Mittel enthalten sind, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei die extrudierte(n) Komponente(n) in Mengen von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in dem Mittel enthalten ist (sind) und mindestens eine nicht-extrudierte granulare und tensidhaltige Komponente in den Mengen im Mittel enthalten ist, daß durch diese Komponente mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt wird, wobei der Gehalt der extrudierten Komponente(n) an Tensiden 0 bis weniger als 35 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige extrudierte Komponente, beträgt, und mindestens ein nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestelltes Vorprodukt enthalten ist.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß seine Schüttdichte bei mindestens 725 g/l, insbesondere im Bereich von 745 g/l bis 950 g/l liegt.
7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß nicht-extrudierte granulare und tensidhaltige Komponenten in den Mengen in dem Mittel enthalten sind, daß dadurch 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt werden.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel tensidhaltige extrudierte Komponenten in den Mengen enthalten, daß dadurch 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 25 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt werden.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die extrudierten Komponenten, vorzugsweise tensidhaltige extrudierte Komponenten, zu 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% in dem gesamten Mittel enthalten sind.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von tensidhaltiger extrudierter Komponente zu nicht-extrudierter tensidhaltiger granularer Komponente 6:1 bis 2:1, insbesondere 5:1 bis 3:1 beträgt.

Claims

1. A process for the production of an intermediate product which is suitable for the production of granular detergents with a bulk density above 600 g/l and which has a surfactant content of 0 to less than 35% by weight and a bulk density of at least 760 g/l by extrusion of a premix, characterized in that it is free from structure breakers and non-surfactant organic plasticizer and inorganic neutral salt present in it is incorporated in the premix to be extruded in quantities - based on the neutral salt in the intermediate product - of 10% by weight to 65% by weight by separate addition and, to 100% by weight, as a constituent of granular components containing other ingredients.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the intermediate product has a bulk density of 770 g/l to 880 g/l and, more particularly, 790 g/l to 850 g/l.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the inorganic neutral salt present in the intermediate product is separately added to the premix in quantities of 30% by weight to 65% by weight, based on the neutral salt in the extruded product.
4. A process as claimed in claim 3, characterized in that a premix containing so-called tower powder is extruded.
5. A granular detergent with a bulk density above 600 g/l containing an extruded component and anionic and/or nonionic surfactants in quantities of at least 15% by weight, the detergent containing at least two different granular components of which at least one is extruded and at least one is non-extruded, the extruded component(s) being present in the detergent in quantities of 30 to 85% by weight, based on the detergent as a whole, and at least one non-extruded granular and surfactant-containing component being present in the detergent in such quantities that at least 1% by weight, based on the detergent as a whole, of surfactants is provided by that component, the surfactant content of the extruded component(s) being from 0 to less than 35% by weight, based on the particular extruded component, and at least one intermediate product produced by the process claimed in claim 1 being present.
6. A detergent as claimed in claim 5, characterized in that it has a bulk density of at least 725 g/l and, more particularly, in the range from 745 g/l to 950 g/l.
7. A detergent as claimed in claim 5 or 6, characterized in that non-extruded granular and surfactant-containing components are present in the detergent in such quantities that they provide 2% by weight to 30% by weight and preferably 5% by weight to 25% by weight, based on the detergent as a whole, of surfactants
8. A detergent as claimed in any of claims 5 to 7, characterized in that it contains surfactant-containing extruded components in such quantities that 0.5% by weight to 30% by weight and, more particularly, 6% by weight to 25% by weight, based on the detergent as a whole, of surfactants are thus made available.
9. A detergent as claimed in any of claims 5 to 8, characterized in that 50% by weight to 80% by weight of extruded components, preferably surfactant-containing extruded components, are present in the detergent as a whole.
10. A detergent as claimed in any of claims 5 to 9, characterized in that the ratio by weight of surfactant-containing extruded component to non-extruded surfactant-containing granular component is 6:1 to 2:1 and, more particularly, 5:1 to 3:1.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un produit intermédiaire convenant pour la fabrication de produits de lavage et de net-

toyage granulaires ayant une densité apparente supérieure à 600 g/litre, dont la teneur en agents tensioactifs est comprise entre 0 et moins de 35 % en poids, et qui présente une densité apparente d'au moins 760 g/litre, par extrusion d'un mélange intermédiaire,

caractérisé en ce qu'

il est dépourvu de rupteurs de structure et de plastifiants organiques non tensioactifs, et on ajoute au mélange intermédiaire à extruder le sel neutre inorganique qui y est contenu à des quantités, toujours par rapport à la teneur en sel neutre dans le produit intermédiaire, de 10 % en poids à 65 % en poids par un mélange séparé, et à 100 % en poids comme constituant de composants granulaires qui contiennent les autres ingrédients.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit intermédiaire présente une densité apparente de 770 g/litre à 870 g/litre, en particulier de 790 g/litre à 850 g/litre.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu' on ajoute au mélange intermédiaire le sel neutre inorganique contenu dans le produit intermédiaire, à des quantités de 30 % en poids à 65 % en poids, toujours par rapport à la teneur en sel neutre dans le produit extrudé, par ajout séparé au mélange.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu' on extrude un mélange intermédiaire contenant de la poudre de colonne.

5. Produit de lavage ou de nettoyage granulaire ayant une densité apparente supérieure à 600 g/litre, contenant un composant extrudé ainsi que des agents tensioactifs anioniques et/ou non ioniques en quantités d'au moins 15 % en poids, dans lequel

- au moins deux composants granulaires différents sont contenus dans le produit, dont au moins un est extrudé et au moins un est non extrudé,
- le ou les composants extrudés sont en quantités de 30 à 85 % en poids, par rapport à l'ensemble du produit, et au moins un composant granulaire contenant un agent tensioactif non extrudé est contenu dans le produit en quantités telles que de par ses composants on ait au moins 1 % en poids, par rapport à l'ensemble du produit, en agents tensioactifs,
- la teneur du ou des composants extrudés en agents tensioactifs s'élève de 0 à moins de 35 % en poids, par rapport au composant extrudé à chaque fois, et
- on trouve au moins un produit intermédiaire fabriqué selon le procédé de la revendication 1.

6. Produit selon la revendication 5, caractérisé en ce que sa densité apparente se situe à au moins 725 g/litre, en particulier dans un intervalle de 745 g/litre à 950 g/litre.

7. Produit selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que des composants granulaires non extrudés et contenant des agents tensioactifs sont contenus dans le produit en quantités telles que l'on obtient ainsi de 2 % en poids à 30 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 25 % en poids, toujours par rapport à l'ensemble des produits, d'agents tensioactifs.

8. Produit selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les produits contiennent des composants extrudés contenant des agents tensioactifs en quantités telles que l'on obtient ainsi de 0,5 % en poids à 30 % en poids, en particulier de 6 % en poids à 25 % en poids, par rapport à l'ensemble du produit, d'agents tensioactifs.

9. Produit selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que les composants extrudés, de préférence des composants extrudés contenant des agents tensioactifs, sont contenus à raison de 50 % en poids à 80 % en poids dans l'ensemble du produit.

- 10.** Produit selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le rapport pondéral du composant extrudé contenant un agent tensioactif au composant non extrudé granulaire contenant un agent tensioactif s'élève à 6:1 à 2:1, en particulier à 5:1 à 3:1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55