



<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C11D 17/06, 11/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/13779</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juni 1994 (23.06.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03427</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 6. December 1993 (06.12.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 42 184.5 15. December 1992 (15.12.92) DE P 43 04 475.1 15. Februar 1993 (15.02.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Neuss (DE). ARTIGA GONZALEZ, René-Andres [DE/DE]; Am Nettesfeld 30, D-40589 Düsseldorf (DE). WICHE, Adolf [DE/DE]; Sofienstrasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE). TAMS, Sönke [DE/DE]; Anhalterstrasse 6, D-40229 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: **GRANULATED WASHING AND CLEANING AGENT**

(54) Bezeichnung: **GRANULIERTES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL**

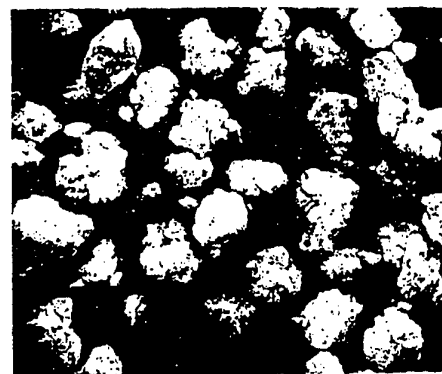
(57) Abstract

The invention concerns a granulated washing and cleaning agent, or a component thereof, the granulated material being roller-produced and its particles having a particular shape with an almost spherical macroscopic surface and a smooth microscopic surface as well as an almost monodisperse internal structure. The agent can be produced by a method in which, in a first stage, the powder-form starting materials are fed in and optionally mixed with liquid ingredients, the mixture then compressed in a second stage with the input of energy, and the resulting granulated materials compression-rolled against each other. The roller-granulation procedure is stopped by the addition of a finely particulate powder as soon as the particle-size distribution has reached the required maximum.

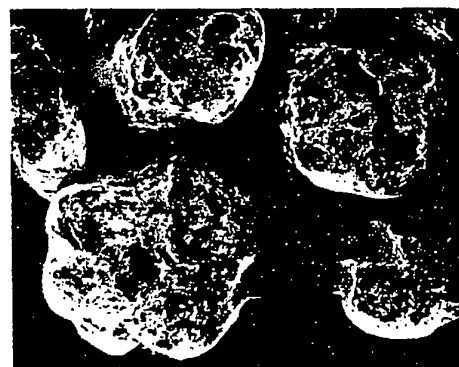
(57) Zusammenfassung

Ein granuliertes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Komponente hierfür, wobei das Granulat eine bestimmte Morphologie mit nahezu kugelförmiger (makroskopisch) und "glatter" (mikroskopisch) Oberfläche sowie einer nahezu monodispersen inneren Struktur aufweist und ein Rollgranulat ist, läßt sich durch ein Verfahren erhalten, bei dem in einer ersten Verfahrensstufe die pulverförmigen Ausgangsstoffe vorgelegt und gegebenenfalls mit flüssigen Bestandteilen vermischt werden, die Mischung in einer zweiten Verfahrensstufe durch den Eintrag von Energie verdichtet wird und die entstehenden Granulate dabei verdichtend gegeneinander gerollt werden. Die Aufbaurollgranulation wird durch die Zugabe eines feinteiligen Pulvers gestoppt, sobald die Granulate auf das vorgegebene Maximum der Teilchengrößenverteilung angewachsen sind.

herkömmliches Granulat, Vergrößerung 25:1
NORMAL GRANULATE, 25:1



erfindungsgemäße Granulate, Vergrößerung 25:1
GRANULATE OF THE INVENTION, 25:1



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Granuliertes Wasch- und Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft granuliertem Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere solche mit hohem Schüttgewicht, bzw. eine Komponente hierfür, die eine spezielle Morphologie besitzen, welche sich in einer - makroskopisch gesehen - nahezu kugelförmigen Struktur ausdrückt, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 sind extrudierte Wasch- und Reinigungsmittelgranulate mit nahezu kugelförmiger Struktur bekannt. Diese Granulate werden dadurch erhalten, daß ein festes, rieselfähiges Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und Gleitmittels bei hohen Drucken strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorherbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird. Die auf diese Weise erhaltenen Granulate besitzen eine monodisperse innere Struktur.

Hingegen weisen Granulate, die nach herkömmlichen Granulierverfahren in mechanischen oder pneumatischen Mischern mit anschließender Trocknung, Siebung und Mahlung des Grobkornanteils hergestellt werden, Verklebungen der primären Granulate mit den Flüssigkomponenten auf. Diese Verklebungen bewirken eine Sekundäragglomeration von Primärgranulaten (Aufbaugranulation) und führen zu einer uneinheitlichen nicht mono-dispersen, himbeerartigen Struktur der Granulate (siehe Abbildungen 1 und 2). So sind aus der europäischen Patentanmeldung 367 339 Granulate bekannt, die nach einem zweistufigen Granulierverfahren hergestellt werden. Dabei werden poröse und komprimierbare Granulate, vorzugsweise sprühgetrocknete Granulate zunächst in einem Hochgeschwindigkeitsmischer und anschließend in einem langsamlaufenden Mischer und Granulator komprimiert. Damit eine optimale Komprimierung im zweiten Mischer erfolgen kann, ist es notwendig, daß die Pulver in einen deformierbaren Zustand gebracht werden. Dies kann durch Temperaturregelung und/oder durch die Zugabe von Flüssigbestandteilen, insbesondere nichtionischen Tensiden, während der ersten Granulier- und Komprimierphase im Hochgeschwindigkeitsmischer erfolgen. Der Eintrag von Flüssigbestandteilen im ersten Schritt bei gleichzeitigem Energieeintrag durch die Werkzeuge des Mixers führt jedoch schon im ersten Mischer zur

...

- 2 -

Verklebung des granularen Materials und somit zu der beschriebenen Ausbildung himbeerartiger Strukturen. In der europäischen Patentanmeldung 390 251 wird das Verfahren gemäß EP 367 339 modifiziert, indem 0,1 bis 40 Gew.-% eines Pulvers entweder in der zweiten Granulierstufe oder zwischen der ersten und der zweiten Granulierstufe hinzugegeben werden. Hier liegen somit optimale Voraussetzungen für eine Aufbaugranulation vor. Das Pulver agglomeriert an den feuchten, klebenden Stellen der Primäragglomerate und bewirkt damit eine weitere Ausbildung himbeerartiger Strukturen. Durch die Zugabe hoher Mengen Pulver wird jedoch die klebende Oberfläche der Primärgranulate schnell und vollständig abgedeckt, die Aufbaugranulation kommt zum Erliegen und es werden, je nach Zeitpunkt der Zugabe des Pulvers, relativ kleine Agglomerate erhalten. Die Zugabe nur geringer Mengen an Pulver bewirkt jedoch nur eine teilweise Bedeckung der klebenden Oberfläche, so daß ein Zusammenschluß zu größeren Agglomeraten erfolgt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, Granulate mit einer - makroskopisch gesehen - nahezu kugelförmigen Oberfläche und einer nahezu monodispersen inneren Granulatstruktur, welche in dieser Art bisher nur durch ein Extrusionsverfahren herstellbar waren, bereitzustellen, die durch ein Granulierverfahren hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein granuliertes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Komponente hierfür, wobei das Granulat eine bestimmte Morphologie mit nahezu kugelförmiger und "glatter" Oberfläche sowie einer nahezu monodispersen inneren Struktur aufweist und ein Rollgranulat ist.

Das beanspruchte Wasch- und Reinigungsmittel bzw. die Komponente hierfür, welche(s) durch ein Granulierverfahren hergestellt wird, zeichnet sich insbesondere durch eine bestimmte Morphologie der Oberfläche aus. Makroskopisch gesehen erreichen die Granulate nahezu eine Kugelform; mikroskopisch gesehen zeichnen sich die Granulate durch eine überraschend "glatte" Oberfläche aus, die zwar einige Risse aufweist, ohne daß es dabei aber zu scharfen, überstehenden Kanten oder zu hervorstehenden Auswüchsen käme. Ganz deutlich geht der Unterschied in der Morphologie der Oberfläche aus den Abbildungen hervor, wobei die Abbildungen 3 und 4 die erfindungsge-

...

- 3 -

mäßen Granulate mit "glatter" Oberfläche und die Abbildungen 1 und 2 die herkömmlichen himbeerstrukturartigen, durch Aufbaugranulation erhaltenen Granulate zeigen. Die besondere Morphologie der erfindungsgemäßen Granulate bewirkt, daß sie sich rollend gegeneinander bewegen können. Dies kann anhand eines einfachen Tests gezeigt werden, wobei die Granulate geschüttet werden. Während beim Schütten herkömmlicher Granulate Granulatschichten lediglich ins Rutschen geraten, rollt bei den erfindungsgemäßen Granulaten jeweils die obere Granulatschicht über die darunterliegende Granulatschicht ab. Aufgrund dieser Eigenschaft werden die erfindungsgemäßen Granulate im folgenden Rollgranulate genannt.

Die bevorzugte Zusammensetzung der Rollgranulate ist dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 10 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside, insbesondere 10 bis 45 Gew.-% anionische und nichtionische Tenside enthalten. Mit besonderen Vorteilen behaftet sind Rollgranulate, die 15 bis 35 Gew.-% anionische und nichtionische Tenside enthalten.

Als Aniontenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-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 bzw. Neutralisation gewonnen werden.

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 nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate,

...

- 4 -

deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeschränkter 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.

Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Aniontenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Fettalkylsulfate eignen sich die Schwefelsäuremonoester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetylalkohol- oder Stearylalkohol, und der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C₁₂, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C₁₄, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₆, unter 3 Gew.-% auf C₁₀ und unter 10 Gew.-% auf C₁₈ verteilt sind.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside 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.

...

- 5 -

Der Gehalt der Rollgranulate an Aniontensiden beträgt vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%. Ihr Gehalt kann jedoch auch über 20 Gew.-% hinausgehen und beispielsweise bis 25 Gew.-% betragen. Bevorzugte Aniontenside sind Fettalkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Sulfosuccinate sowie Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus Fettalk(en)ylsulfaten und Sulfosuccinaten oder Fettalkylsulfaten und Fettalk(en)ylbenzolsulfonaten, insbesondere in Kombination mit Seife.

Als nichtionische Tenside sind vorzugsweise Anlagerungsprodukte von 1 bis 12 Mol Ethylenoxid an primäre C₁₂-C₁₈-Fettalkohole und deren Gemische wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder an methylverzweigte, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole) in den Granulaten enthalten. Insbesondere werden C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO eingesetzt. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Der Gehalt der ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkohole in den fertigen Granulaten beträgt vorteilhafterweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 8 bis 15 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei die flüssigen nichtionischen Tenside in Mischung mit niederen Polyalkylenglykolen, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, und/oder hochethoxylierten Fettalkoholen mit 20 bis 80 EO, insbesondere Talgfettalkohol mit 30 EO bzw. 40 EO, eingesetzt. Bevorzugte niedere Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, die eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12000, insbesondere zwischen 200 und 4000, beispielsweise bis 2000, aufweisen. Das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid zu niederm Polyalkylenglykol und/oder hochethoxyliertem Fettalkohol in diesen Mischungen beträgt dabei vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 2, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1,5 und liegt in einigen Fällen vorteilhafterweise bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, beispielsweise um 1 : 1.

...

- 6 -

Zu den bevorzugten Niotensiden gehören auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10 und liegt vorzugsweise bei 1,2 bis 1,4.

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, 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 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

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 dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),

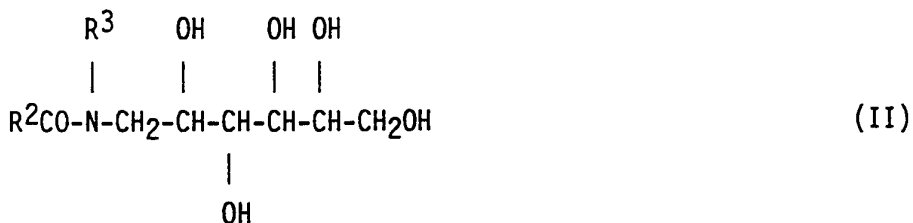


in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen

...

- 7 -

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. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Polyhydroxyfettsäureamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (II) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Polyhydroxyfettsäureamide Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (II) eingesetzt, in der R^3 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R^2CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (II), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Rollgranulate können außerdem im Prinzip alle bekannten Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln enthalten. Bevorzugte weitere Bestandteile sind Buildersubstanzen, alkalische und neutrale Salze, Bleichmittel, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren und optische Aufheller.

...

- 8 -

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich beispielsweise Phosphate, vorzugsweise Tripolyphosphate, aber auch Orthophosphate und Pyrophosphate, sowie Zeolith und kristalline Schichtsilikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. 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. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (III) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, 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 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (III) 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.

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 Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

...

- 9 -

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 copolymeren Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-%. Insbesondere ist auch der Einsatz von biologisch abbaubaren Polymeren bevorzugt.

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 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terphthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:1,9 bis 1:3,3, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 15 Gew.-%, insbesondere bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate so-

...

- 10 -

wie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazylsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische eingesetzt. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

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 Bistearylethylendiamid. Mit Vorteil werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

...

- 11 -

Als Salze von Polyphosphonsäuren können vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% enthalten sein.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. 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-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux^(R) (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Rollgranulate an freiem, das heißt nicht-gebundenem Wasser liegt in dem für Granulate bekannten Rahmen, er kann beispielsweise bis 20 Gew.-% betragen. Bevorzugte Granulate enthalten jedoch nicht mehr als 10 Gew.-% an freiem, nicht-gebundenem Wasser.

Das Schüttgewicht der Rollgranulate liegt im allgemeinen zwischen etwa 400 und 1200 g/l. Bevorzugte Rollgranulate weisen jedoch ein Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l, vorzugsweise zwischen 700 und 950 g/l auf. Die Granulate sind trotz gegebenenfalls hoher Anteile an ethoxylierten Niotensiden nicht-fettend. Der Durchmesser der Rollgranulate ist beliebig und vorzugsweise vorherbestimmbar, d. h. auf einen gewünschten Wert gezielt einstellbar. So werden in einer bevorzugten Ausführungsform Rollgranulate bevorzugt, bei denen das Maximum der Teilchengrößenverteilung (Gewichtsverteilung) unter 2 mm, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,4 mm liegt. In

...

- 12 -

einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Rollgranulate bevorzugt, bei denen das Maximum der Teilchengrößenverteilung (Gewichtsverteilung) zwischen 0,2 und 0,6 mm, vorzugsweise zwischen 0,3 bis 0,5 mm liegt.

Die erfindungsgemäßen Rollgranulate können entweder direkt als Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt werden, und/oder sie werden mit weiteren Mengen, vorzugsweise kleinen Mengen, beispielsweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Anteile, an flüssigen Niotensiden oder Niotensid-Mischungen in an sich bekannter Weise besprüht, und/oder sie werden in einem Aufbereitungsschritt mit weiteren Bestandteilen, vorzugsweise granularen und insbesondere granularen und verdichteten Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln vermischt. Zu den weiteren granularen Bestandteilen gehören beispielsweise kompaktierte Bleichmittel - bzw. Bleichaktivator-Granulate, Enzym-Granulate sowie granuläre Träger für Farb- und Duftstoffe, aber auch Carbonate, Zeolith, Schichtsilikate, Polycarboxylate oder Polycarbonsäuren wie Citronensäure und/oder polymere Polycarboxylate.

Beispiele für Bleichaktivatoren sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Zusatz an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%, bezogen auf das fertige Wasch- und Reinigungsmittel. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen, bezogen auf das fertige Wasch- und Reinigungsmittel. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

...

- 13 -

Die erfindungsgemäß beanspruchten Rollgranulate werden vorzugsweise nach einem Verfahren erhalten, wobei in einer ersten Verfahrensstufe die pulverförmigen Ausgangsstoffe vorgelegt und gegebenenfalls mit flüssigen Bestandteilen vermischt werden, die Mischung in einer zweiten Verfahrensstufe durch den Eintrag von Energie verdichtet wird und die entstehenden Granulate dabei verdichtend gegeneinander gerollt werden, wobei sie eine "glatte" Oberfläche (mikroskopisch) und eine nahezu monodisperse innere Struktur erhalten, und die Aufbaurollgranulation durch Zugabe eines feinteiligen Pulvers gestoppt wird, nachdem man die Granulate auf ein vorgegebenes Maximum der Teilchengrößenverteilung hat anwachsen lassen. Der Durchmesser der nach diesem Verfahren herstellbaren Rollgranulate ist somit vorherbestimmbar.

In der ersten Verfahrensstufe werden pulverförmige Ausgangsstoffe vorgelegt und miteinander vermischt. Bevorzugte pulverförmige Ausgangsstoffe sind dabei Aniontenside, Zeolith, Silikat, Soda, und insbesondere auch Peroxy-Bleichmittel wie Perborat. Es können auch granulare Vorprodukte, beispielsweise sprühgetrocknete oder granuliert Tensidcompounds eingesetzt werden, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß diese Vorprodukte zunächst zerschlagen bzw. vermahlen werden. Vorzugsweise werden auch Schauminhibitoren, die an eine granulare Trägersubstanz gebunden sind, mit den anderen pulverförmigen Ausgangsstoffen in der ersten Verfahrensstufe vermischt.

Es ist nicht für jede Zusammensetzung essentiell, aber bevorzugt, daß auch flüssige Bestandteile in dieser Verfahrensstufe eingesetzt werden. Aniontensidreiche Vorgemische lassen sich beispielsweise auch allein und gegebenenfalls durch Temperaturerhöhung in der zweiten Verfahrensstufe verdichtend gegeneinander rollen. Vorzugsweise werden jedoch die pulverförmigen Ausgangsstoffe in der ersten Verfahrensstufe mit flüssigen Bestandteilen beaufschlagt. Geeignete flüssige Bestandteile sind dabei flüssige nichtionische Tenside, Wasser sowie jede mögliche Mischung aus Niotensiden, niederen Polyalkylenglykolen, hochethoxylierten Fettalkoholen, Wasser, wäßrige Lösungen, beispielsweise wäßrige Lösungen (co-)polymerer Polycarboxylate oder Wasserglaslösungen, aber auch wäßrige Aniontensidpasten, sowie gegebenenfalls flüssige Schauminhibitoren, beispielsweise Silikonöl.

...

- 14 -

In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei in der ersten Verfahrensstufe als flüssige Bestandteile flüssige Niotenside, vorzugsweise ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, und/oder Wasser bzw. wäßrige Lösungen oder Mischungen der obengenannten Art in den Mengen zugegeben, daß in der zweiten Verfahrensstufe rollbare, aber nicht klebende Granulate erhalten werden. Die für jede Rezeptur optimale Menge an flüssigen Bestandteilen kann dabei durch einfaches Ausprobieren ermittelt werden.

Falls sowohl flüssige Bestandteile als auch granulare Schauminhibitoren eingesetzt werden sollen, dann erfolgt die Zugabe des granularen Schauminhibitors vorzugsweise erst nach der Beaufschlagung der pulverförmigen Ausgangsstoffe, um eine Durchfeuchtung der granularen Schauminhibitoren zu verhindern. Die Zugabe des granularen Schauminhibitors erfolgt vor Eintritt in die zweite Verfahrensstufe.

Die erste Verfahrensstufe kann in allen Mischern, Mischtellern, Granulatoren, ja sogar in Hochgeschwindigkeitsmischern durchgeführt werden, solange diese Apparate so betrieben werden können, daß nur eine Mischung und Beaufschlagung des Pulvers, aber keine Granulierung oder Agglomeration stattfindet. Ausgenommen ist hiervon die Bindung von Feinanteilen, die im Gegenteil sogar erwünscht ist. Da in einer bevorzugten Ausführungsform das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird, sind auch in der ersten Verfahrensstufe Mischertypen bevorzugt, die kontinuierlich betrieben werden können.

In der zweiten Verfahrensstufe werden dann die beaufschlagten pulverförmigen Ausgangsstoffe in einen zweiten Mischer überführt, in dem die pulverförmigen Ausgangsstoffe durch Energieeintrag der Werkzeuge gegeneinander verdichtend gerollt werden. Falls gewünscht, können auch in dieser Verfahrensstufe noch geringe Mengen an Flüssiganteilen hinzugegeben werden, solange die Rollgranulation dadurch nicht beeinträchtigt wird. Es ist jedoch insbesondere bevorzugt, vor dem Abbruch der Rollgranulation keine weiteren Bestandteile in dieser Verfahrensstufe einzubringen. Auch in dieser Stufe ist eine Vielzahl von Granulatoren geeignet, beispielsweise Pfannengrulatoren, Tellergrulatoren, Verrunder wie Marumerizer^(R) und Spheronizer^(R), aber auch beispielsweise Pflugscharmischer oder Ring-

...

- 15 -

schichtmischer. Bevorzugt ist an dieser Stelle ein kontinuierlich arbeitender Pflugscharmischer.

Die entstehenden Granulate wachsen dabei mit zunehmender Verweilzeit in der zweiten Verfahrensstufe während der verdichtenden Aufbaurollgranulation an. Die Größe der Granulate wird daher durch die Verweilzeit in dem zweiten Mischer bzw. durch die Dauer der verdichtenden Aufbaurollgranulation bestimmt. Vor dem Austrag aus dem Mischer/Granulator wird Ein Abbruch der verdichtenden Aufbaurollgranulation durch die Zugabe eines feinteiligen Pulvers bewirkt. Dabei werden die entstehenden Granulate derart abgepudert, daß der Rollvorgang abrupt gestoppt wird, aber die Plastizität der entstehenden Granulate nicht gänzlich verloren geht. Geeignete feinteilige Pulver sind beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, aber auch Magnesiumsilikat, Kieselsäuren, pulverförmige Silikonentschäumer sowie alle Pulver, die zu etwa 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 30 µm bestehen. Dabei wird das feinteilige Pulver zum Abbruch der Aufbaurollgranulation vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% zugegeben. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe feinteiliger Pulver in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%.

Nach dem Abbruch der Aufbaurollgranulation können die entstandenen Granulate weiter aufbereitet werden. So ist es beispielsweise möglich, entweder durch übliche Absiebung unerwünschter Grobkorn- und/oder Feinkornanteile oder beispielsweise durch Homogenisierung der Granulate in einem weiteren Mischer, beispielsweise in einem Schugi-Mischer oder einem handelsüblichen Verrunder, ein einheitlicheres Kornspektrum mit einer geringeren Breite zu erreichen. Die Einstellung des hohen Schüttgewichts wird einmal durch die rollende Verdichtung der beaufschlagten pulverförmigen Ausgangsstoffe, zum anderen aber auch durch die Abpuderung und durch die mögliche dichte Schüttung der makroskopisch gesehen nahezu kugelförmigen Granulate erreicht. Die Existenz feinteiliger Granulate führt dabei üblicherweise zu einer weiteren Schüttgewichtserhöhung.

Falls gewünscht, können die Granulate anschließend noch getrocknet, beispielsweise in einer Wirbelschicht getrocknet werden, oder man läßt sie durch eine Abkühlung erhärten. Eine Trocknung in der Wirbelschicht ist

...

- 16 -

auch bei Gehalten von Peroxy-Bleichmitteln möglich. Die Granulate behalten auch bei einer Trocknung in der Wirbelschicht ihre makroskopisch gesehen nahezu kugelförmige Struktur, da durch die vollständige Abpuderung der Granulate keine weitergehende Granulierung erfolgen kann.

...

Beispiele

Beispiel 1:

Es wurden 64,35 Gew.-Teile eines spühgetrockneten Granulats (entsprechend 5,5 Gew.-Teilen C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat, 1,85 Gew.-Teilen Talgfettalkohol mit 5 Ethylenoxidgruppen, 0,8 bis 5 Gew.-Teilen C₁₂-C₁₈-Fettsäureseife, 21,75 Gew.-Teilen Zeolith, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, 15,25 Gew.-Teilen Natriumcarbonat, 1,85 Gew.-Teilen amorphes Alkalisilikat mit einem Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 3,0, 4,85 Gew.-Teilen eines polymeren Polycarboxylats (Sokalan CP 5^(R)), 0,7 Gew.-Teilen Phosphonat sowie Rest Wasser und Salze aus Lösungen) gemeinsam mit 17,7 Gew.-Teilen Perboratmonohydrat und 6,93 Gew.-Teilen eines Silikonentschäumer-Granulats (Trägermaterial auf Basis von Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Natriumsilikat) unter Zugabe von 1,25 Gew.-Teilen Wasser und 8,0 Gew.-Teilen einer 34,6 Gew.-%igen wäbrigen C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonatlösung in einem kontinuierlich arbeitenden Mischer (Schugi) vermischt und anschließend mit einem hohen Energieeintrag in einem CB-Mischer der Firma Lödige unter Zugabe von 4,8 Gew.-Teilen eines C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit 5 Ethylenoxidgruppen granuliert. Der Durchsatz betrug 1 t/h. Das Schüttgewicht der Granulate lag nach der Trocknung bei 785 g/l. Wurde die Rollgranulation erfindungsgemäß mit etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, Zeolith-Pulver abgebrochen, so lag das Schüttgewicht der getrockneten Granulate bei 860 g/l.

Beispiel 2:

Kontinuierliches Verfahren wie in Beispiel 1, wobei jedoch ein sprühgetrocknetes Granulat eingesetzt wurde, das 13,4 Gew.-Teile C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat (ABS), 0,55 Gew.-Teile Talgalkohol mit 5 EO, 0,7 Gew.-Teile C₁₂-C₁₈-Seife, 20 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, 13,45 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 1,85 Gew.-Teile amorphes Natriumsilikat (1 : 3,0), 5,15 Gew.-Teile Sokalan CP 5^(R), 0,3 Gew.-Teile Phosphonat und Rest Wasser und Salze aus Lösungen in den Granuliertvorgang einbrachte. Das Schüttgewicht der getrockneten Granulate lag ohne Abpuderung mit Zeolith bei 745 g/l und nach Abpuderung mit Zeolith bei 760 g/l.

...

- 18 -

Beispiel 3:

Alle im Beispiel 1 genannten Bestandteile, wobei als sprühgetrocknetes Granulat das Granulat mit einer Zusammensetzung gemäß Beispiel 2 eingesetzt wurde, wurden in einem Pflugscharmischer der Firma Lödige mit einem Durchsatz von ca. 2 t/h gemischt und anschließend diskontinuierlich in einem weiteren Lödige-Mischer FK bei einer Verlängerung der Verweilzeit granuliert.

Nach einer Granulierzzeit von 2 Minuten erhöhte sich das Schüttgewicht der nicht abgepuderten Granulate von 476 g/l auf 690 g/l; das Stoppen der Rollgranulation durch Abpuderung mit 2 Gew.-% Zeolith bewirkte eine Schüttgewichtserhöhung der ungetrockneten Granulate auf 818 g/l.

Nach einer Granulierzzeit von 10 Minuten erhöhte sich das Schüttgewicht der ungetrockneten und nicht abgepuderten Granulate auf 837 g/l, durch Stoppen der Rollgranulation durch Zugabe von 2 Gew.-% Zeolith wurde eine Schüttgewichtserhöhung der ungetrockneten Granulate auf 908 g/l und nach anschließender Trocknung auf 937 g/l bewirkt.

Beispiel 4:

In analoger Weise wurden 65 Gew.-Teile eines sprühgetrockneten Granulats (entsprechend 19,05 Gew.-Teilen ABS, 0,7 Gew.-Teilen Talgfettalkohol mit 5 EO, 0,85 Gew.-Teilen C₁₂-C₁₈-Seife, 26,5 Gew.-Teilen Zeolith, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, 3,8 Gew.-Teilen Natriumcarbonat, 1,7 Gew.-Teilen amorphes Natriumsilikat (1 : 3,0), 2,4 Gew.-Teilen Sokalan CP5(R) sowie Rest Wasser und Salze aus Lösungen) gemeinsam mit 22 Gew.-Teilen Perboratmonohydrat und 4,5 Gew.-Teilen Silikonentschäumer-Granulat unter Zugabe von 3 Gew.-Teilen einer Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO im Gewichtsverhältnis 1 : 1,2 sowie 6,5 Gew.-Teilen einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Sokalan CP5(R)-Lösung granuliert. Die Rollgranulation wurde durch Abpudern mit 2,5 Gew.-Teilen Zeolith in Pulverform gestoppt. Die Granulate wiesen ein Schüttgewicht von 810 g/l auf.

Die in einer Wirbelschicht getrockneten Rollgranulate wurden durch Mischen mit Bleichaktivator-Granulat und Enzym-Granulat, Einbringen von Parfüm und abschließendes Abpudern mit einem Gemisch aus Zeolith-Pulver und fein-

...

- 19 -

teiliger Kieselsäure und/oder mit einem pulverförmigen Silikonentschäumer aufbereitet.

Analoge Ergebnisse wurden durch Ersatz von ABS durch C₁₂-C₁₈-Fettalk(en)ylsulfat erzielt.

Die nach den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Granulate besaßen eine nahezu monodisperse innere Granulatstruktur und eine Oberfläche, wie sie in den Abbildungen 3 und 4 angegeben ist.

...

- 20 -

Patentansprüche

1. Granuliertes Wasch- und Reinigungsmittel oder Komponente hierfür, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat eine bestimmte Morphologie mit nahezu kugelförmiger (makroskopisch) und "glatter" (mikroskopisch) Oberfläche sowie einer nahezu monodispersen inneren Struktur aufweist und ein Rollgranulat ist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 10 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% anionische und nichtionische Tenside enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l, vorzugsweise zwischen 700 und 950 g/l aufweist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es einen beliebigen, vorzugsweise vorherbestimmbaren Durchmesser aufweist.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Maximum der Teilchengrößenverteilung (Gewichtsverteilung) unter 2 mm, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,4 mm liegt.
7. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Maximum der Teilchengrößenverteilung (Gewichtsverteilung) zwischen 0,2 und 0,6 mm, insbesondere zwischen 0,3 bis 0,5 mm liegt.
8. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmittels oder einer Komponente hierfür, wobei die Granulate eine bestimmte Morphologie mit nahezu kugelförmiger (makroskopisch) und "glatter" (mikroskopisch) Oberfläche sowie einer nahezu monodispersen inneren Struktur und einen

...

- 21 -

beliebigen, da vorherbestimmbaren Durchmesser aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Verfahrensstufe die pulverförmigen Ausgangsstoffe vorgelegt und gegebenenfalls mit flüssigen Bestandteilen vermischt werden, die Mischung in einer zweiten Verfahrensstufe durch den Eintrag von Energie verdichtet wird und die entstehenden Granulate verdichtend gegeneinander gerollt werden, wodurch sie eine "glatte" Oberfläche (mikroskopisch) und eine nahezu monodisperse innere Struktur erhalten, und die Aufbaurollgranulation durch Zugabe eines feinteiligen Pulvers gestoppt wird, nachdem man die Granulate auf ein vorgegebenes Maximum der Teilchengrößenverteilung hat anwachsen lassen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Pulver zum Abbruch der Aufbaurollgranulation in Mengen bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% zugegeben wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate getrocknet werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Verfahrensstufe als flüssige Bestandteile flüssige Niotenside, vorzugsweise ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, und/oder Wasser bzw. wäßrige Lösungen oder Mischungen in den Mengen zugegeben werden, daß in der zweiten Verfahrensstufe rollbare, aber nicht klebende Granulate erhalten werden.

...

Abbildung 1 : herkömmliches Granulat, Vergrößerung 25:1

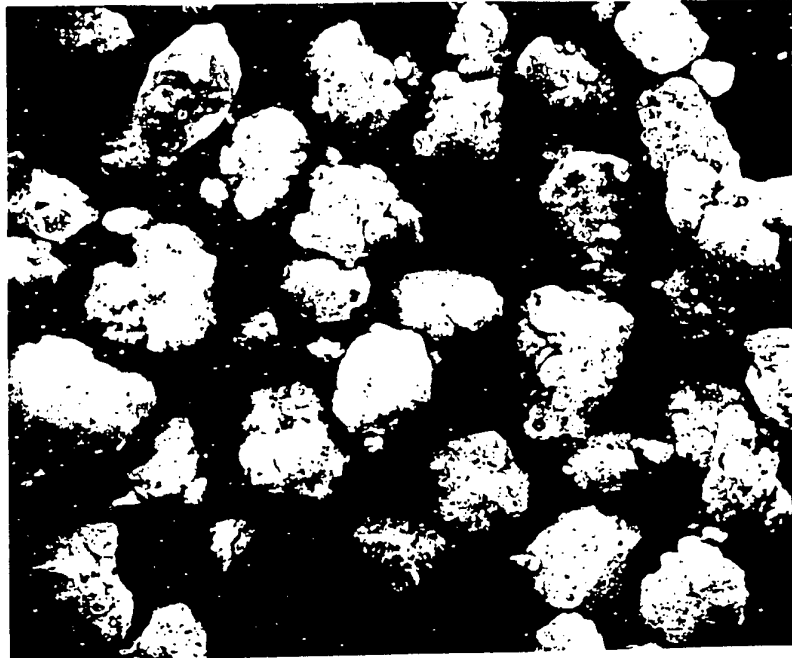


Abbildung 2 : herkömmliches Granulat, Vergrößerung 100:1



Abbildung 3 : erfindungsgemäße Granulate, Vergrößerung 25:1

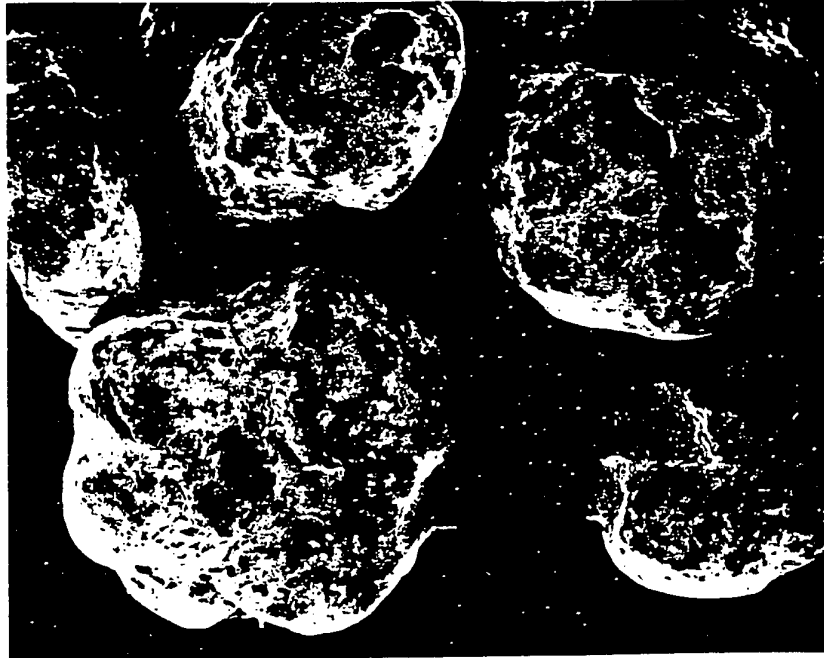
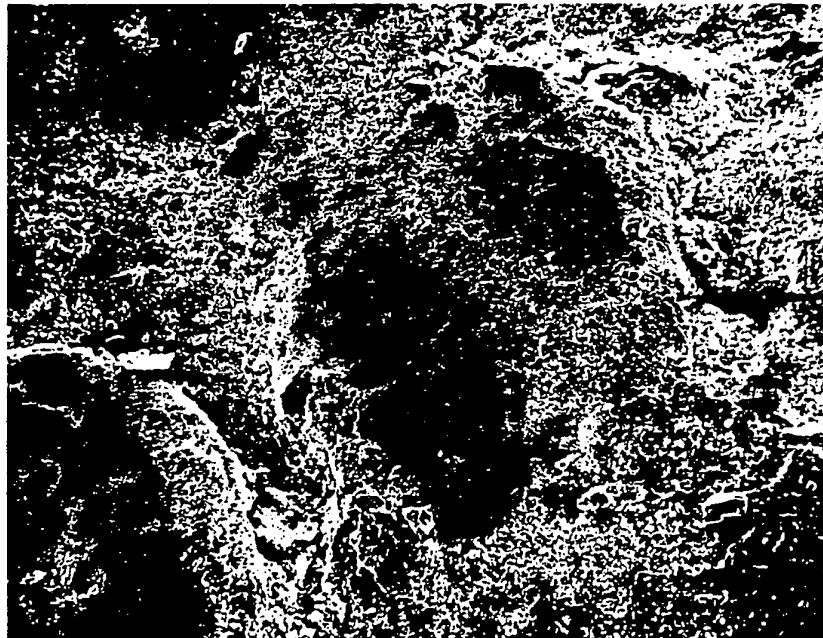


Abbildung 4 : erfindungsgemäßes Granulat, Vergrößerung 100:1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/03427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C11D17/06 C11D11/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C11D				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X A	WO,A,92 02608 (HENKEL) 20 February 1992 see page 11, line 21 - page 12, line 12; claims 1-12; examples ---	1-7 8-11		
X A	WO,A,91 02047 (HENKEL) 21 February 1991 cited in the application see examples; table 1 ---	1-7 8-11		
X A	EP,A,0 429 108 (UNILEVER) 29 May 1991 see page 3, line 33 - line 40 see page 8, line 50 - page 9, line 20 ---	1,4,5		
A	DE,A,23 40 915 (UNILEVER) 28 February 1974 see page 3, line 8 - page 5, line 10; claims --- -/--	1,5,8-11		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
* Special categories of cited documents :				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention			
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone			
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family			
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">11 April 1994</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">6.</div>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Grittern, A</div>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/EP 93/03427

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 02690 (HENKEL) 7 March 1991 see page 3, line 12 - page 4, line 20; claims 1-3,9 ---	1,4,5, 8-11
A	US,A,3 868 336 (L.R. MAZOLLA) 25 February 1975 see claim 1; figures 1-3 -----	1,5,8-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/03427

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9202608	20-02-92	DE-A- 4024759	06-02-92
		EP-A- 0541603	19-05-93
		JP-T- 5509119	16-12-93
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- 3926253	14-02-91
		DE-A- 4010533	10-10-91
		EP-A- 0486592	27-05-92
		JP-T- 5500076	14-01-93
		WO-A- 9115567	17-10-91
		EP-A- 0523099	20-01-93
EP-A-0429108	29-05-91	AU-B- 622057	26-03-92
		AU-A- 6598290	16-05-91
		JP-A- 3168300	22-07-91
		US-A- 5167852	01-12-92
DE-A-2340915	28-02-74	GB-A- 1437076	26-05-76
		AU-B- 475737	02-09-76
		AU-A- 5916773	13-02-75
		FR-A, B 2346384	28-10-77
		JP-A- 49059805	11-06-74
		NL-A- 7311058	19-02-74
WO-A-9102690	07-03-91	US-A- 4991831	12-02-91
		AU-B- 646769	03-03-94
		AU-A- 3204593	18-03-93
		AU-B- 635563	25-03-93
		AU-A- 6292090	03-04-91
		CA-A- 2059547	15-02-91
		EP-A, B 0487592	03-06-92
		JP-T- 4507229	17-12-92
		US-A- 5143365	01-09-92
US-A-3868336	25-02-75	CA-A- 962158	04-02-75

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03427

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C11D17/06 C11D11/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	WO,A,92 02608 (HENKEL) 20. Februar 1992 siehe Seite 11, Zeile 21 - Seite 12, Zeile 12; Ansprüche 1-12; Beispiele ---	1-7 8-11
X A	WO,A,91 02047 (HENKEL) 21. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele; Tabelle 1 ---	1-7 8-11
X A	EP,A,0 429 108 (UNILEVER) 29. Mai 1991 siehe Seite 3, Zeile 33 - Zeile 40 siehe Seite 8, Zeile 50 - Seite 9, Zeile 20 ---	1,4,5
A	DE,A,23 40 915 (UNILEVER) 28. Februar 1974 siehe Seite 3, Zeile 8 - Seite 5, Zeile 10; Ansprüche --- -/--	1,5,8-11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. April 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 18. 04. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03427

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 02690 (HENKEL) 7. März 1991 siehe Seite 3, Zeile 12 - Seite 4, Zeile 20; Ansprüche 1-3,9 ---	1,4,5, 8-11
A	US,A,3 868 336 (L.R. MAZOLLA) 25. Februar 1975 siehe Anspruch 1; Abbildungen 1-3 -----	1,5,8-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03427

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9202608	20-02-92	DE-A- 4024759	06-02-92
		EP-A- 0541603	19-05-93
		JP-T- 5509119	16-12-93
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- 3926253	14-02-91
		DE-A- 4010533	10-10-91
		EP-A- 0486592	27-05-92
		JP-T- 5500076	14-01-93
		WO-A- 9115567	17-10-91
		EP-A- 0523099	20-01-93
EP-A-0429108	29-05-91	AU-B- 622057	26-03-92
		AU-A- 6598290	16-05-91
		JP-A- 3168300	22-07-91
		US-A- 5167852	01-12-92
DE-A-2340915	28-02-74	GB-A- 1437076	26-05-76
		AU-B- 475737	02-09-76
		AU-A- 5916773	13-02-75
		FR-A, B 2346384	28-10-77
		JP-A- 49059805	11-06-74
		NL-A- 7311058	19-02-74
WO-A-9102690	07-03-91	US-A- 4991831	12-02-91
		AU-B- 646769	03-03-94
		AU-A- 3204593	18-03-93
		AU-B- 635563	25-03-93
		AU-A- 6292090	03-04-91
		CA-A- 2059547	15-02-91
		EP-A, B 0487592	03-06-92
		JP-T- 4507229	17-12-92
		US-A- 5143365	01-09-92
US-A-3868336	25-02-75	CA-A- 962158	04-02-75