

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 674 700 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.10.1997 Patentblatt 1997/41

(51) Int Cl.⁶: **C11D 1/83**, C11D 10/04,
C11D 11/00, C11D 1/14,
C11D 1/28

(21) Anmeldenummer: **94902691.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/03428

(22) Anmeldetag: **06.12.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/13771 (23.06.1994 Gazette 1994/14)

(54) **GRANULARE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT HOHEM TENSIDGEGHALT**

GRANULATED WASHING AND CLEANING AGENTS WITH A HIGH SURFACTANT CONTENT
DETERGENTS ET NETTOYANTS GRANULAIRES A HAUTE TENEUR EN TENSIOACTIFS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

(30) Priorität: **15.12.1992 DE 4242185**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.10.1995 Patentblatt 1995/40

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **BÖCKER, Monika
D-42799 Leichlingen (DE)**

- **KRINGS, Peter
D-47807 Krefeld (DE)**
- **PASTURA, Amerigo
D-58453 Witten (DE)**
- **SMULDERS, Eduard
D-40724 Hilden (DE)**
- **STEVERMANN, Birgit
D-45894 Gelsenkirchen (DE)**
- **UPADEK, Horst
D-40883 Ratingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 200 953 DE-A- 3 926 253
DE-A- 4 007 601

EP 0 674 700 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

Die Erfindung betrifft granulare Wasch- und Reinigungsmittel, die sowohl einen hohen Tensidgehalt als auch ein hohes Schüttgewicht aufweisen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es sind bereits granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit hohen Schüttgewichten und hohen Tensidgehalten bekannt. Lediglich beispielsweise werden an dieser Stelle die europäischen Patentanmeldungen 340 013, 352 892 und 460 925 genannt. Aus der EP 340 013 sind granulare Mittel mit einem Schüttgewicht von wenigstens 650 g/l bekannt, wobei diese Mittel 17 bis 35 Gew.-% anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie 28 bis 45 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) enthalten und das Verhältnis Zeolith zu Tensid zwischen 0,9:1 und 2,6:1 liegt. Diese Mittel werden durch ein Granuliertverfahren erhalten. Die EP 352 892 beschreibt ebenfalls schwere Granulate, welche 30 bis 50 Gew.-% Aniontenside und 40 bis 60 Gew.-% einer anorganischen Buildersubstanz sowie einen optischen Aufheller, mindestens aber 5 bis 25 Gew.-% eines Aniontensids in Form des Kaliumsalzes oder 2 bis 10 Gew.-% Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat sowie geringe Mengen Natriumchlorid und Polyethylenglykol enthalten. Die Mittel werden zunächst sprühtrocknet und anschließend in einem Hochgeschwindigkeitsmischer granuliert und aufbereitet. Die EP 460 925 beschreibt granulare Waschmittel mit Schüttgewichten von mindestens 650 g/l, welche 17 bis 35 Gew.-% Tenside, davon sind 5 bis 35 Gew.-% Alkylsulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate sowie 0 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside, 25 bis 45 Gew.-% Zeolith und 0 bis 20 Gew.-% Natriumcarbonat enthalten.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 sind extrudierte Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht bekannt, die anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife und weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Buildersubstanzen und sogenannte Cobuilder enthalten können. Ihr Gehalt an anionischen Tensiden bzw. Tensidgemischen beträgt dabei vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%.

Die EP-A-0 200 953 offenbart Granulate mit relativ niedrigem Schüttgewicht (400 bis 700 g/l), enthaltend 10 bis 25 Gew.-% einer Kombination aus anionischen Tensiden vom Sulfonat- und/oder Sulfat- Typ und nichtionischen Tensiden. Mittel, welche mehr als 8 Gew.-% Alkoholsulfate oder α -Sulfofettsäureester enthalten, werden nicht nahegelegt.

Außerdem weisen die Mittel vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% Tenside auf.

Als Aniontenside werden üblicherweise Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate genannt. Alkylbenzolsulfonate besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aus petrochemischen Grundstoffen gewonnen werden. Alkylsulfate, insbesondere die Fettalkylsulfate basieren zwar auf nachwachsenden fettchemischen Grundstoffen, doch ist andererseits bekannt, daß sie in hohen Mengen, d.h. in Mengen von oberhalb 8 Gew.-%, eingesetzt insbesondere bei der herkömmlichen Sprühtechnologie zu granularen Mitteln mit einem für moderne Mittel zu niedrigen Schüttgewicht und mit einem nicht akzeptablen Löseverhalten und insbesondere in Kombination mit Niotensiden zu einem nicht akzeptablen Einspülverhalten führen können.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht von 700 g/l oder darüber zu entwickeln, die einen hohen Tensidgehalt und ein akzeptables Löseverhalten aufweisen und hauptsächlich Aniontenside auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere fettchemischen Rohstoffen, bzw. auf petrochemischer Basis hergestellte Aniontenside enthalten, welche aber ein ähnliches Abbauverhalten zeigen wie die Aniontenside auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein granulares Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, welches anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife enthält, wobei das Mittel 20 bis 55 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls einschließlich Seife enthält und der Gehalt der Mittel an C_8 - C_{22} -Alkoholsulfaten, ethoxylierten Alkoholsulfaten, α -Sulfofettsäureester und Mischungen aus diesen oberhalb 8 Gew.-%, das Gewichtsverhältnis dieser aniontensidischen Sulfate und/oder Sulfofettsäureester zu Niotensiden 10 : 1 bis 1 : 2,5 beträgt und das Schüttgewicht zwischen 700 und 1200 g/l liegt.

Als Alkoholsulfate werden die Schwefelsäuremonoester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alkoholsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die aber ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16} - C_{18} -Alkoholsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16} - C_{18} -Alkoholsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigen Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringere Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkoholsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12} - C_{14} -Fettalkoholsulfaten oder C_{12} - C_{16} -Fettalkoholsulfaten mit C_{16} - C_{18} -Fettalkoholsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkoholsulfate, sondern auch ungesättigte Alkoholsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von C_{16} bis C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18}

bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol^(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse gesättigter Alkoholsulfate zu ungesättigten Alkoholsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von etwa 5 : 1 bis 1 : 1 bevorzugt. Der Gehalt der Mittel an Alkoholsulfaten insgesamt beträgt vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-%.

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 oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln für die maschinelle Reinigung aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Monosalze der Methylester von α -Sulfofettsäuren (MES) eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Esterspaltung der α -Sulfofettsäurealkylester erhältlichen α -Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze. Die MonoSalze der α -Sulfofettsäurealkylester fallen schon bei ihrer großtechnischen Herstellung als wäßrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an. Der Disalz-Gehalt solcher Tenside liegt üblicherweise unter 50 Gew.-% des Aniontensidgemisches, beispielsweise bei bis etwa 30 Gew.-%. Im Rahmen dieser Erfindung werden die bezüglich der α -Sulfofettsäurealkylester angegebenen Mengen immer als Summe der Mengen des α -Sulfofettsäurealkylester Monosalzes und des entsprechenden α -Sulfofettsäure-Disalzes verstanden. Der Gehalt der Mittel an MES oder an Mischungen aus MES und gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholsulfaten beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 10 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, wobei der Gehalt der Mischungen an MES, bezogen auf das Mittel, mindestens 5 Gew.-% beträgt.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 2 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.

Als weitere Aniontenside, die in Kombination mit den genannten eingesetzt werden können, sind an erster Stelle die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen, zu nennen. 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, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/9009 angegeben ist. 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 Sulfierung 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.

Die Mittel können auch C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, die üblicherweise als Dodecylbenzolsulfonate bezeichnet werden, enthalten, jedoch soll ihr Gehalt im Rahmen der Aufgabenstellung nicht über etwa 3 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 4 Gew.-% hinausgehen. Insbesondere sind solche Mittel zu bevorzugen, die keine Alkylbenzolsulfonate enthalten.

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.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise flüssige ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 9 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 bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise 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. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R⁰(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit 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; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

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 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. 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.

Der Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, wobei im letzteren Fall mit besonderem Vorteil nur ethoxylierte Fettalkohole oder Mischungen aus ethoxylierten Fettalkoholen und Alkylglucosiden im Verhältnis 4:1 bis 1:2 eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an nichtionischen Tensiden von 9 Gew.-% und darüber, beispielsweise auch oberhalb 10 Gew.-%.

Insbesondere ist es von Vorteil, wenn das Gewichtsverhältnis der Aniontenside zu den Niotensiden in den erfindungsgemäßen Mitteln 1:2 bis 6:1, vorzugsweise 1:1,5 bis 3:1 beträgt.

Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Granulate beträgt vorzugsweise bis 1000 g/l und insbesondere 740 bis 900 g/l. Überraschenderweise zeigen die Granulate trotz des hohen Schüttgewichts ein gutes Löseverhalten und Einspülverhalten, insbesondere wenn sie durch ein Extrusionsverfahren erhalten werden. Das Einspülverhalten der Granulate kann beispielsweise in einer handelsüblichen Waschmaschine, beispielsweise mit einer Zanussieinspülrin-

ne, getestet werden. Dabei erhalten Mittel, von denen sich 100 g in 10 Liter Wasser vollständig auflösen, die Note A. Die Anzahl der benötigten Wassermenge in Liter wird als Ziffer an das A angehängt. Die Noten B und C besagen, daß Rückstände vorhanden sind. Dabei erhalten Rückstände von 1 bis 10 g die Noten B1 bis B10, Rückstandsmengen von 11 g und darüber werden mit C11 etc. bezeichnet und deuten auf ein schlechtes Einspülverhalten hin. Herkömmliche schwere Mittel besitzen meist die Note C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeigen die Granulate ein Einspülverhalten, daß mit einem B-Wert oder sogar mit einem A-Wert bewertet werden kann. Insbesondere liegen die Werte für das Einspülverhalten unterhalb der Note B 8. Besonders überraschend war die Tatsache, daß extrudierte Mittel der angegebenen Zusammensetzung bei synthetischen Geweben ein besseres Reinigungsvermögen aufwiesen als nach einem anderen Verfahren hergestellte Mittel derselben Zusammensetzung.

Als weitere Inhaltsstoffe können die Mittel übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise anorganische und organische Buildersubstanzen, Bleichmittel, Schauminhibitoren, Salze von Polycarbonsäuren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

Als Buildersubstanz kommt vor allem feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, in Betracht. 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 C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Der Gehalt der Mittel an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) kann 10 bis 60 Gew.-% betragen. Vorzugsweise beträgt sein Gehalt jedoch 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 18 bis 45 Gew.-%.

Geeignete Substitute bzw. 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 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate 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 -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der deutschen Patentanmeldung 39 39 919 beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Mittel können die kristallinen Schichtsilikate als Ersatz für Zeolith in den für Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) oben angegebenen Mengen enthalten. Bevorzugt sind jedoch Mittel, die Zeolith und kristalline Schichtsilikate in einer beliebigen Mischung enthalten, wobei die Summe aus Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und kristallinen Schichtsilikaten vorzugsweise nicht mehr als 65 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt.

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. Der Gehalt dieser bevorzugten organischen Gerüstsubstanzen beträgt vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel.

Weitere geeignete organische Verbindungen, die vorzugsweise in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilikaten eingesetzt werden, sind polymere Polycarboxylate, 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 Acrylsäure 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. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel jedoch frei von (co-)polymeren Polycarboxylaten.

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 Dial-

dehydren wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

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 sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure 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. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel jedoch frei von Peroxy-Bleichmitteln. Dies ist insbesondere für Mittel bevorzugt, die als Waschmittel für farbige Textilien eingesetzt werden.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

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 C_{18} - C_{24} -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. Mit Vorteil werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

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. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

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 sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

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-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.

Einheitlich weiße Granulate können erhalten werden, 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).

Die erfindungsgemäßen Mittel können nach jedem der bekannten Verfahren hergestellt werden, die es erlauben, nicht-klebende, tensidreiche Granulate mit einem Schüttgewicht zwischen 700 und 1200 g/l bereitzustellen. Insbesondere ist jedoch ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Mittel nach einem Extrusionsverfahren gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung W091/02047 erhalten werden. Dabei wird ein homogenes und rieselfähiges Vorge-misch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken von mindestens 25 bar strangförmig verpreßt und direkt nach dem Austritt aus der Lochform auf die vorherbestimmte Granulatdimension geschnitten. Es

ist möglich, die Aniontenside entweder als wäßrige Paste oder als Feststoff oder teils als wäßrige Paste und teils als Feststoff in das Verfahren einzubringen. Die Aniontenside in fester Form können dabei als feinteilige Pulver, vorzugsweise jedoch in Form eines granularen Compounds, das durch traditionelle Sprühtrocknung oder Granulierung oder insbesondere durch eine Wirbelschichtgranulierung, beispielsweise gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 27 323.0, erhalten wurde, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird dabei nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 24 701.9 vorgegangen, wobei zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens der Extrudate die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher eingesetzt werden. Als Strukturbrecher sind dabei insbesondere ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO wie Talgalkohole mit 30 und 40 EO sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000 bevorzugt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 03 031.5 vorgegangen, wobei zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Alkylsulfate, Olefinsulfonate, kurzkettigen nicht-aniontensidischen alkylaromatischen Sulfonate und Mischungen aus diesen nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird. Dabei ist der Zusatz von niedrigen Fettalkylsulfaten wie C₁₂-Alkylsulfat und Mischungen aus C₁₂-C₁₆-Alkylsulfat an dieser Stelle des Verfahrens insbesondere bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus einem Granulat, vorzugsweise aus einem Extrudat, bestehen, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die erfindungsgemäßen Granulate und insbesondere die Extrudate können jedoch auch nur eine Komponente eines Wasch- und Reinigungsmittels darstellen, die mit weiteren Bestandteilen zu dem Wasch- und Reinigungsmittel aufbereitet werden. So können beispielsweise die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe, aber auch Bleichaktivatoren nachträglich zu den Granulaten und Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, die Enzyme und den Bleichaktivator jeweils in kompakter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Extruders oder über eine Pellet-Pressen erhalten wurden, einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 22 bis 25 Gew.-% Gesamttensid einschließlich Seife, davon etwa 12 bis 14 Gew.-% gesättigte Fettalkoholsulfate oder Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholsulfaten und 10 bis 12 Gew.-% ethoxylierte Niotenside, Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate in Mengen oberhalb 35 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-%, jedoch keine Bleichmittel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 22 bis 25 Gew.-% Gesamttensid einschließlich Seife, davon ca. 12 bis 14 Gew.-% gesättigte Fettalkoholsulfate oder Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholsulfaten und 9 bis 12 Gew.-% ethoxylierte Niotenside, Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate in Mengen von etwa 30 bis 45 Gew.-%, sowie Peroxy-Bleichmittel in Mengen von 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 15 bis 20 Gew.-%, und Bleichaktivator, der vorzugsweise nachträglich zugesetzt wurde, in Mengen von 3 bis 8 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 20 bis 30 Gew.-% Gesamttensid einschließlich gegebenenfalls vorhandener Seife, davon 10 bis 15 Gew.-% gesättigte C₁₂-C₁₈-Fettalkoholsulfate, vorzugsweise C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfate, und 1,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% ungesättigte Fettalkoholsulfate, insbesondere Oleylsulfat, sowie 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 13 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel der oben angegebenen Zusammensetzung Polycarboxylate, vorzugsweise Salze der Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, von Zuckersäuren oder Mischungen aus diesen, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel als Aniontenside α -Sulfofettsäuremethylester oder Mischungen aus α -Sulfofettsäuremethylestern und gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholsulfaten, sowie Niotenside, Buildersubstanzen einschließlich der Polycarboxylate wie oben angegeben. Die Mittel können je nach ihrer Anwendung Bleichmittel enthalten oder frei von Bleichmitteln sein.

Beispiele

Es wurden Mittel der unten angegebenen Zusammensetzungen gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung W091/02047 und bei den Mitteln, die einen Strukturbrecher enthalten, gemäß der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 24 701.9 extrudiert. Dabei wurden das Enzym und gegebenenfalls der Bleichaktivator in granularer Form nachträglich zum Extrudat hinzugegeben. Die Mittel wiesen ein Schüttgewicht zwischen 745 g/l und 850 g/l auf. Das Einspülverhalten der Mittel wurde stichprobenmäßig geprüft. Mittel 1 besaß die Note A4, Mittel 3 die Note B4 und Mittel 4 die Note B4,5.

Zusammensetzung in Gew.-%	Mittel				
	1	2	3	4	5
C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholsulfat	19,5	18,0	10,0	11,0	---
α-Sulfo-C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäuremethylester					18,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 5E0	2,0	9,0	3,0	10,0	3,0
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkohol mit 3E0	---	---	3,0	---	3,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7E0	---	---	3,0	---	3,0
Talgalkohol mit 5E0	0,5	0,5	0,9	1,3	0,6
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäureseife, Natriumsalz	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Talgalkohol mit 40E0	2,0	2,0	---	---	---
Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 400)	---	---	---	---	2,0
Zeolith (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz)	20,0	20,0	36,0	45,0	23,0
Sokalan ^(R) CP5*	5,0	3,0	2,0	---	---
HEDP**	0,3	---	0,3	---	---
Natriumcarbonat	11,0	1,4	2,5	5,5	2,0
amorphes Natriumsilikat (Na ₂ O:SiO ₂ 1:3,0)	2,0	2,0	2,0	3,0	2,0
Natriumcitrat	---	10,0	---	1,5	11,0
Perboratmonohydrat	16,0	16,0	16,0	---	16,0
TAED***	6,0	6,0	6,0	---	6,0
Polyvinylpyrrolidon	---	---	---	3,0	---
Protease	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Silikonöl	1,5	1,3	0,8	0,8	0,6
Natriumsulfat	4,0	2,5	2,4	4,5	---
Wasser und Salze aus Rohstoffen	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

* Acrylsäure-Maleinsäure-Polymeres (Handelsprodukt der BASF)

** 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat-Natriumsalz

*** Tetraacetylthyldiamin

Mittel, welche statt des gesättigten C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfats eine Mischung aus gesättigtem C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfat und ungesättigtem sulfiertem C₁₈-Fettalkohol enthielten, zeigten jeweils gegenüber den Mitteln 1 bis 4 weitere verbesserte Werte bezüglich des Löseverhaltens. Insbesondere zeigten die Mittel 6 bis 8 mit den unten angegebenen Tensidzusammensetzungen, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, hervorragende waschaktive Eigenschaften gegenüber Kragenanschmutzungen, Lippenstift und Make up auf Baumwolle, Wolle und synthetischen Geweben sowie Mischgeweben.

Tensidzusammensetzung in Gew.-%	Mittel		
	6	7	8
Sulfofon ^(R) T55	8,3	10,0	13,3
HD-Ocenol ^(R) 50/55-sulfat	4,5	5,0	7,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 5 E0	12,5	10,0	5,0
Sulfofon ^(R) T55 (C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpaste) und HD-Ocenol ^(R) 50/55 (Mischung aus gesättigtem C ₁₆ -Fettalkohol und ungesättigtem C ₁₈ -Fettalkohol) sind Handelsprodukte des Anmelders.			

Weitere sehr gute Waschleistungen wurden mit Cellulase, Lipase oder Amylase anstelle der Protease bzw. mit Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease, Amylase und/oder Cellulase oder Lipase, Cellulase und/oder Amylase, erzielt.

Patentansprüche

1. Granulares Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, enthaltend anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 55 Gew.-% an anionischen und nichtio-

nischen Tensiden sowie gegebenenfalls einschließlich Seife enthält, wobei der Gehalt der Mittel an C₈-C₂₂-Alkoholsulfaten, ethoxylierten Alkoholsulfaten, α-Sulfofettsäureestern und Mischungen aus diesen oberhalb 8 Gew.-%, das Gewichtsverhältnis dieser aniontensidischen Sulfate und/oder Sulfofettsäureester zu Niotensiden 10 : 1 bis 1 : 2,5 beträgt und das Schüttgewicht zwischen 700 und 1200 g/l liegt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside 10 bis 35 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfate, oder 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% α-Sulfofettsäuremethylester oder 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Mischungen von Fettalkoholsulfaten mit α-Sulfofettsäuremethylestern wobei der Gehalt der Mischungen an α-Sulfofettsäuremethylestern, bezogen auf das Mittel, mindestens 5 Gew.-% beträgt, und 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 9 Gew.-% und darüber nichtionische Tenside enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid zu Niotensid 1:2 bis 6:1, vorzugsweise 1:1,5 bis 3:1 beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside C₁₆-C₁₈-Alkoholsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und die bei Waschttemperaturen von Raumtemperatur bis 40 °C eine geringere Kristallisationsneigung zeigen, enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside Mischungen aus C₁₂-, C₁₄-Fettalkoholsulfaten, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholsulfaten oder C₁₂-C₁₆-Fettalkoholsulfaten und C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfaten enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Alkoholsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus gesättigten C₁₆-Fettalkoholsulfaten und ungesättigten C₁₆-C₂₂-Fettalkoholsulfaten, insbesondere ungesättigtem C₁₈-Fettalkoholsulfat, vorteilhafterweise in einem Gewichtsverhältnis gesättigte Alkoholsulfate zu ungesättigten Alkoholsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 enthält.
6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% α-Sulfofettsäuremethylester oder Mischungen aus α-Sulfofettsäuremethylester und gesättigten C₈-C₂₂- und/oder ungesättigten C₁₆-C₂₂-Fettalkoholsulfaten enthält, wobei der Gehalt der Mischungen an α-Sulfofettsäuremethylester, bezogen auf das Mittel, mindestens 5 Gew.-% beträgt.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Seife in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-% enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Buildersubstanzen wie Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und/oder kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, 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, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 45 Gew.-% enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es Peroxy-Bleichmittel in Mengen von 10 bis 25 Gew.-% enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein homogenes und rieselfähiges Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken von mindestens 25 bar strangförmig verpreßt und direkt nach dem Austritt aus der Lochform auf die vorherbestimmte Granulatdimension geschnitten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontenside zumindest teilweise in Form eines granularen Compounds, das durch traditionelle Sprühtrocknung oder Granulierung oder insbesondere durch eine Wirbelschichtgranulierung erhalten wurde, eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens der Extrudate die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher eingesetzt werden, wobei als Strukturbrecher insbesondere ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO wie Talgalkohole mit 30 und 40 EO sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000 bevorzugt sind.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Fettalkylsulfate, Olefinsulfonate, alkylaromatischen Sulfonate und Mischungen aus diesen nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen Extrudate mit weiteren Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln in kompaktierter granularer Form aufbereitet werden.

Claims

1. A granular detergent of high apparent density containing anionic and nonionic surfactants and optionally soap, characterized in that it contains 20 to 55% by weight of anionic and nonionic surfactants and optionally including soap, the content of C_{8-22} alcohol sulfates, ethoxylated alcohol sulfates, α -sulfofatty acid esters and mixtures thereof in the detergent being above 8% by weight, the ratio by weight of these anionic-surfactant sulfates and/or sulfofatty acid esters to nonionic surfactants being from 10:1 to 1:2.5 and the apparent density being from 700 to 1,200 g/l.

2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains 10 to 35% by weight of C_{12-18} alcohol sulfates, preferably 10 to 25% by weight of C_{16-18} fatty alcohol sulfates, and/or α -sulfofatty acid esters in the quantities indicated as anionic surfactants and 1 to 20% by weight and preferably 2 to 15% by weight, more particularly 9% by weight or more, of nonionic surfactants, the ratio by weight anionic surfactant to nonionic surfactant being 1:2 to 6:1 and preferably 1:1.5 to 3:1.

3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains as anionic surfactants C_{16-18} alcohol sulfates in combination with low-melting anionic surfactants and, more particularly, with anionic surfactants which have a relatively low Krafft point and which show relatively little tendency towards crystallization at washing temperatures of room temperature to 40°C.

4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains mixtures of C_{12}/C_{14} fatty alcohol sulfates, C_{12-14} fatty alcohol sulfates or C_{12-16} fatty alcohol sulfates and C_{16-18} fatty alcohol sulfates as anionic surfactants.

5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains as anionic surfactants mixtures of saturated and unsaturated alcohol sulfates, preferably mixtures of saturated C_{16} fatty alcohol sulfates and unsaturated C_{16-22} fatty alcohol sulfates, more particularly unsaturated C_{18} fatty alcohol sulfate, advantageously in a ratio by weight of saturated alcohol sulfates to unsaturated alcohol sulfates of 10:1 to 1:2.

6. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains as anionic surfactants 10 to 35% by weight and preferably 10 to 25% by weight of α -sulfofatty acid methyl ester or mixtures of α -sulfofatty acid methyl ester and saturated C_{8-22} and/or unsaturated C_{16-22} fatty alcohol sulfates, the content of α -sulfofatty acid methyl ester in the mixtures being at least 5% by weight, based on the detergent.

7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains soap in quantities of 0.5 to 2% by weight.

8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it contains builders, such as zeolite (based on anhydrous active substance) and/or crystalline layer silicates corresponding to the general formula $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4, in quantities of 10 to 60% by weight, preferably in quantities of 15 to 50% by weight and more preferably in quantities of 18 to 45% by weight.

9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that it contains peroxy bleaching agents in quantities of 10 to 25% by weight.

10. A process for the production of the detergent claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that a homogeneous and free-flowing compound is extruded under high pressures of at least 25 bar in the presence of a plasticizer and/or lubricant to form a strand which, immediately after leaving the extrusion die, is cut to the granule size determined in advance.

11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the anionic surfactants are used at least partly in the form of a granular compound which has been obtained by traditional spray drying or granulation or, more particularly, by fluidized bed granulation.
12. A process as claimed in claim 10 or 11, characterized in that, to improve the dissolving behavior of the extrudates, the liquid nonionic surfactants are used in the form of an intimate mixture with a structure breaker, ethoxylated C₈₋₁₈ fatty alcohols containing 20 to 45 EO, such as tallow alcohols containing 30 and 40 EO, and polyethylene glycols with a relative molecular weight of 200 to 2,000 being particularly preferred structure breakers.
13. A process as claimed in any of claims 10 to 12, characterized in that, to improve dissolving behavior, an additive from the group of fatty alkyl sulfates, olefin sulfonates, alkyl aromatic sulfonates and mixtures thereof is introduced into the process after mixing of the solid components.
14. A process as claimed in any of claims 10 to 13, characterized in that the extrudates obtained are processed with other ingredients of detergents in compacted, granular form.

Revendications

1. Produit de lavage et de nettoyage granulaire ayant une densité apparente élevée, contenant des agents tensioactifs anioniques et non-ioniques ainsi qu'éventuellement du savon, caractérisé en ce qu'il renferme de 20 à 55 % en poids d'agents tensioactifs anioniques et non ioniques ainsi qu'éventuellement inclusivement du savon, tandis que la teneur du produit en (alcool en C₈ - C₂₂) sulfates, en alcool sulfates éthoxylés, en esters d'acide gras α -sulfonique et en mélange de ceux-ci, s'élève à au-dessus de 8 % en poids, le rapport en poids de ces sulfates tensioactifs anioniques et/ou de ces esters d'acides gras sulfonique aux agents tensioactifs non ioniques s'élève de 10:1 à 1:2,5 et la densité apparente se situe entre 700 et 1200 g/l.
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme comme agents tensioactifs anioniques de 10 à 35 % en poids (d'alcool en C₁₂ à C₁₈) sulfates, de préférence de 10 à 25 % en poids (d'alcools gras en C₁₆ à C₁₈) sulfates ou de 10 à 35 % en poids, de préférence de 10 à 25 % en poids d'esters méthyliques d'acide gras α -sulfoné ou de 10 à 35 % en poids de préférence de 10 à 25 % en poids, de mélanges de sulfates d'alcool gras avec des esters méthyliques d'acide gras α -sulfoné, pour lesquels la teneur des mélanges en esters méthyliques d'acide gras α -sulfoné rapporté au produit, s'élève au moins à 5 % en poids, et de 1 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids, en particulier 9 % en poids et au-dessus, d'agents tensioactifs non ioniques, pour lesquels le rapport en poids d'agent tensioactif anionique à l'agent tensioactif non ionique s'élève de 1:2 à 6:1, de préférence de 1:1,5 à 3:1.
3. Produit selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'il renferme comme agents tensioactifs anioniques, des (alcools en C₁₆-C₁₈) sulfates en combinaison avec des agents tensioactifs à point de fusion inférieur et en particulier avec des agents tensioactifs anioniques qui possèdent un point de Kraft inférieur et qui montrent une tendance plus faible à la cristallisation aux températures de lavage allant de la température ambiante à 40°C.
4. Produit selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il renferme comme agent tensioactif anionique des mélanges à base d'(alcool gras en C₁₂-C₁₄) sulfates, des (alcools gras en C₁₂-C₁₄) sulfates ou des (alcools gras en C₁₂-C₁₆) sulfates et des alcools gras en C₁₆-C₁₈) sulfates.
5. Produit selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il renferme comme agents tensioactifs anioniques des mélanges à base d'(alcools sulfates saturés et non saturés), de préférence des mélanges à base d'(alcools gras en C₁₆) sulfates saturés et d'(alcools gras en C₁₆-C₂₂) sulfates non saturés, en particulier à base d'(alcool gras en C₁₈ sulfate non saturé d'une manière plus avantageuse dans un rapport en poids d'(alcools) sulfates saturés aux (alcools) sulfates non saturés de 10:1 à 1:2.

6. Produit selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'
il renferme comme agents tensioactifs anioniques de 10 à 35 % en poids, de préférence de 10 à 25 % en poids
d'esters méthyliques d'acide gras α -sulfoné ou des mélanges à base d'esters méthyliques d'acide gras α -sulfoné
et d'alcools gras saturés en C₈ à C₂₂ et/ou non saturés en C₁₆-C₂₂, sulfates pour lesquels la teneur des mélanges
en esters méthyliques d'acide gras α -sulfoné, rapporté au produit, s'élève à au moins 5 % en poids.
7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce qu'
il renferme du savon en quantités allant de 0,5 à 2 % en poids.
8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7,
caractérisé en ce qu'
il renferme des adjuvants comme la zéolite (rapportée à la substance active anhydre) et/ou des silicates lamellaires
cristallins de formule générale $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle M signifie du sodium ou de l'hydrogène, x est
un nombre allant de 1,9 à 4 et y un nombre allant de 0 à 20, et les valeurs préférées pour x sont 2,3 ou 4, en
quantités allant de 10 à 60 % en poids, de préférence de 15 à 50 % en poids et en particulier de 18 à 45 % en poids.
9. Produit selon l'une des revendications 1 à 8,
caractérisé en ce qu'
il renferme un agent de blanchiment peroxydique, en quantités allant de 10 à 25 % en poids.
10. Procédé de production d'un produit selon l'une des revendications 1 à 9,
caractérisé en ce qu'
on comprime un pré-mélange homogène et apte au ruissellement tout en ajoutant un agent de plastification et/ou
de glissement, à des pressions élevées d'au moins 25 bars sous forme de filaments et directement après la sortie
de la forme en trou, on les coupe à la dimension déterminée au préalable de granulé.
11. Procédé selon la revendication 10,
caractérisé en ce qu'
on met en oeuvre les agents tensioactifs anioniques au moins partiellement sous forme d'un composé granulaire,
qui a été obtenu par séchage traditionnel par pulvérisation ou par granulation ou en particulier par granulation en
lit fluidisé.
12. Procédé selon la revendication 10 ou la revendication 11,
caractérisé en ce qu'
on met en oeuvre pour l'amélioration du comportement à la dissolution des extrudats, les agents tensioactifs non
ioniques liquides en mélange intime avec un agent qui rompt la structure, procédé dans lequel sont préférés,
comme agent qui rompt la structure en particulier des alcools gras en C₈-C₁₈ éthoxylés ayant de 20 à 45 OE,
comme les alcools de suif avec 30 et 40 OE ainsi que des polyéthylène-glycols avec une masse moléculaire
relative comprise entre 200 et 2000.
13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12,
caractérisé en ce que
pour l'amélioration du comportement à la dissolution on introduit un additif choisi parmi le groupe des alkyl gras
sulfates, des oléfine-sulfonates, des sulfonates alkylaromatiques et des mélanges de ceux-ci, après le mélange
des constituants solides, dans le processus.
14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13,
caractérisé en ce que
les extrudats ainsi obtenus sont préparés avec des constituants supplémentaires de produits de lavage et de
nettoyage sous forme compactée granulaire.