**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

**(51) Internationale Patentklassifikation 5 :** C11D 17/06, 11/00 — A1

**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:** WO 94/09111

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:** 28. April 1994 (28.04.94)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP93/02836

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 14. Oktober 1993 (14.10.93)

**(30) Prioritätsdaten:**
P 42 35 646.6 22. Oktober 1992 (22.10.92) DE

**(71) Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

**(72) Erfinder; und**
**(75) Erfinder/Anmelder** *(nur für US) :* JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-42349 Wuppertal (DE). LARSON, Bernd [DE/DE]; Zum Eichhof 12, D-41812 Erkelenz (DE). PAWELCZYK, Hubert [DE/DE]; Alt Eller 23, D-40229 Düsseldorf (DE). KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstrasse 63, D-42781 Haan (DE). SCHNEPP, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Neuss (DE). ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres [DE/DE]; Am Nettchesfeld 30, D-40589 Düsseldorf (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten:** CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht**
*Mit internationalem Recherchenbericht.*

**(54) Title:** PROCESS FOR PRODUCING EXTRUDATES USED AS DETERGENTS OR CLEANING AGENTS

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASCH- ODER REINIGUNGSAKTIVER EXTRUDATE

**(57) Abstract**

High-density extrudates are produced under pressure, with a homogenous solid premix being pressed into a strand at these pressures and, following extrusion, the strand being cut up by a cutter to the predetermined granulate size, but with no essential increase in the pressure and thus in the specific work as the throughput is increased. This is accomplished by using in the extrusion premix a self-regulating system consisting of preparation constituents having intrinsically viscous effects and preparation constituents having dilatant effects. Since, in macroscopic terms, there is no change in the pressure in the compound sufficient to effect an essential change in the specific work, the extrusion throughput can be increased in a given system with approximately the same temperature or in the same temperature range as before the increase in throughput (approximate constancy of temperature). As a result, temperature-sensitive constituents, for example peroxy bleaching agents, can also be extruded despite the increase in throughput.

**(57) Zusammenfassung**

Es sollten Extrudate mit hoher Dichte unter Druck hergestellt werden, wobei ein homogenes festes Vorgemisch bei diesen Drucken strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird, wobei jedoch der Druck und somit die spezifische Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigen sollten. Dies wird dadurch erreicht, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch ein selbstregulierendes System aus unter den Verfahrensbedingungen strukturviskos wirkenden Rezepturbestandteilen und dilatant wirkenden Rezepturbestandteilen eingesetzt wird. Da makroskopisch gesehen dadurch keine Änderung des Druckes in dem Maße auftritt, daß eine wesentliche Änderung der spezifischen Arbeit bewirkt wird, wird auch die Extrusion in einem gegebenen System bei der Erhöhung des Durchsatzes angenähert mit derselben Temperatur bzw. in demselben Temperaturbereich wie vor der Erhöhung des Durchsatzes ermöglicht (angenäherte Temperaturkonstanz). Dadurch können trotz Erhöhung des Durchsatzes auch temperaturempfindliche Bestandteile, beispielsweise Peroxy-Bleichmittel, extrudiert werden.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

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

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

"Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte, das einen hohen Durchsatz erlaubt, die durch Anwendung des Verfahrens gewonnenen Granulate sowie diese enthaltende, lagerstabile und rieselfähige Wasch- oder Reinigungsmittel-Konzentrate.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung von Extrudaten mit hoher Dichte bekannt, wobei ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird. Das homogene feste und rieselfähige Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das feste und rieselfähige Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die vorzugsweise in flüssiger, pastenförmiger oder gelartiger Zubereitungsform eingesetzt werden. Nach dem Austritt aus der Lochform wirken auf das System keine Scherkräfte mehr ein und die Viskosität des Systems verringert sich dadurch derart, daß der extrudierte Strang auf vorherbestimmbare Extrudatdimensionen geschnitten werden kann. Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/13678 ist beispielsweise ein Extruder bekannt, der zur Durchführung dieses Verfahrens verwendet werden kann.

Die nach diesem Verfahren herstellbaren extrudierten Wasch- oder Reinigungsmittelgranulate können hohe Anteile an Tensiden, beispielsweise bis 35 Gew.-%, enthalten und weisen sehr gute sowohl anwendungstechnische als auch verbraucherfreundliche Eigenschaften auf.

Ein strukturviskoses Verhalten wirkt sich durch die Erniedrigung der Plastizität bei steigendem Schergefälle aus. Das entgegengesetzte Verhalten wird Dilatanz genannt. Liegen nur strukturviskos wirkende Bestandteile in einem Vorgemisch vor, dann kann es geschehen, daß das Vorgemisch unter einem starken Schergefälle so stark erweicht, ja nahezu flüssig wird, daß

...

es nach dem Austritt aus den Lochformen nicht mehr schneidfähig ist. Insbesondere gilt dies auch für Mischungen, die hohe Mengen an Tensiden, beispielsweise Niotenside oder Aniontensidpasten, enthalten. Die nach WO-A-91/02047 hergestellten Extrudate enthalten daher vorzugsweise nicht nur strukturviskos wirkende Bestandteile, sondern auch dilatant wirkende Bestandteile, welche bei steigendem Schergefälle eine steigende Plastizität aufweisen.

Eine Erhöhung des Durchsatzes durch den Extruder bewirkt für sich gesehen zunächst eine Erhöhung des Drucks. Vorgemische, die lediglich strukturviskos wirkende Bestandteile enthalten, erweichen unter diesen Bedingungen. Gleichzeitig bedeutet aber ein erhöhter Durchsatz auch einen erhöhten Energieeintrag in das System (die Leistung der Werkzeuge muß gesteigert werden). Eine Erhöhung des Durchsatzes einer gegebenen Rezeptur in einem gegebenen Extrudersystem bedeutet außerdem eine Erhöhung des Schergefälles und bewirkt somit bei strukturviskosen Bestandteilen die beschriebene Abnahme der Plastizität und bei dilatant wirkenden Bestandteilen eine Zunahme der Plastizität. Da jedoch zwischen dem Schergefälle und der Plastizität keine linear proportionale Verknüpfung besteht, kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Plastizitätsabnahme, bewirkt durch die strukturviskosen Bestandteile, durch die Plastizitätszunahme, bewirkt durch die dilatant wirkenden Bestandteile, vollständig kompensiert wird. Überwiegt dabei die Plastizitätsabnahme, so ist die Schneidfähigkeit der Stränge nach dem Austritt aus der Lochform nicht mehr gewährleistet. Überwiegen jedoch die dilatanten Eigenschaften, so ist ein Verpressen durch die Lochplatten nur erschwert möglich. Es erfolgt eine starke Druckzunahme, die eine Steigerung der spezifischen Arbeit zur Folge hat.

Der Wert der spezifischen Arbeit sollte jedoch aus Gründen der Energieeinsparung, der Anlagen- und Antriebsgröße der Systeme sowie der Materialbeanspruchung möglichst gering sein. Im Hinblick darauf ist sogar eine begrenzte Erniedrigung der Plastizität mit steigendem Schergefälle für ein gegebenes System erwünscht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Extrudaten zu entwickeln, wobei der Druck (als meßbarer Parameter) und

...

somit die spezifische Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigen. Gleichzeitig bestand eine weitere Aufgabe der Erfindung darin, daß der Druck und somit die spezifische Arbeit in einem gegebenen System bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht nur nicht wesentlich ansteigen, sondern auch nicht wesentlich abfallen sollte. Damit sollte auch bei unterschiedlichen Durchsätzen ein gleichbleibendes Schneidverhalten des plastifizierten Stranges gewährleistet werden. Dabei sollten die nach dem Verfahren erhaltenen Extrudate auch den Rezepturanforderungen der modernen Wasch- oder Reinigungsmittel genügen. Es sollte somit ermöglicht werden, Extrudate mit einem Gehalt bis etwa 45 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden herzustellen. Ebenso sollte es auch möglich sein, Peroxy-Bleichmittel, beispielsweise Perborat, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in die Extrudate einzuarbeiten.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte, wobei ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Extrudatdimension zugeschnitten wird und in dem zu extrudierenden Vorgemisch ein selbstregulierendes System aus unter den Verfahrensbedingungen strukturviskos wirkenden Rezepturbestandteilen und dilatant wirkenden Rezepturbestandteilen eingesetzt wird, wodurch bewirkt wird, daß der Wert der spezifischen Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigt.

Aus den obengenannten Gründen sollte die für die Extrusion erforderliche spezifische Arbeit möglichst gering sein. Daher stellt ein Wert von maximal 120 kJ/kg eine bevorzugte Obergrenze für die spezifische Arbeit dar. Der Wert der spezifischen Arbeit soll bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigen; dies bedeutet, daß der Wert der spezifischen Arbeit in einem gegebenen System vorzugsweise nicht mehr als 10%, bezogen auf den Anfangswert, bei der Erhöhung des Durchsatzes um mindestens 10 % ansteigen soll. Es wird vorzugsweise angestrebt, daß der Druck und somit der Wert der spezifischen Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nahezu konstant bleiben soll bzw. nicht so stark abfallen soll, daß der plastifi-

...

zierte Strang zu stark erweicht, um schneidfähig zu sein. Für ein gegebenes System ist es daher bevorzugt, daß die Abweichung der spezifischen Arbeit bei Erhöhung des Durchsatzes in einem gegebenen System um mindestens 10 %, vorzugsweise um 10 bis 50 % und insbesondere bis 40 %, nicht mehr als ± 10%, vorzugsweise nicht mehr als ± 5% und insbesondere nicht mehr als ± 3%, jeweils bezogen auf den Anfangswert, beträgt.

Es ist jedoch möglich, daß bei der Steigerung des Durchsatzes ein Übergang in ein anderes Extrudersystem, das beispielsweise anders arbeitende Werkzeuge aufweist, erforderlich ist. Dies kann - unabhängig von der Rezeptur - entweder einen Anstieg oder auch einen Abfall der spezifischen Arbeit bewirken, wobei die Größe der Veränderung nicht in Prozenten angegeben werden kann. Auch hier gilt, daß die spezifische Arbeit vorzugsweise nicht über einen Wert von 120 kJ/kg, insbesondere über 100 kJ/kg ansteigen sollte. Die untere Grenze der spezifischen Arbeit wird in Abhängigkeit dem des Extrudersystems wiederum von der Schneidfähigkeit des Stranges bestimmt.

Bevorzugte Durchsatzmengen sind Mengen im Bereich von 400 bis 10000 kg/h. Darunterliegende Mengen sind für die großtechnische Herstellung unrentabel. Insbesondere sind Durchsatzmengen von 600 bis 7000 kg/h bevorzugt.

Die Erfindung nutzt zwar in einem breiten Umfang die in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 veröffentlichte Lehre, geht jedoch sowohl von einer anderen Ausgangssituation als auch von einer erweiterten Aufgabenstellung aus.

Das Extrusionsverfahren gemäß WO-A-91/02047 ist so ausgelegt, daß weit variierbare Rezepturen aus festen und flüssigen Bestandteilen unter bestimmten Verfahrensbedingungen extrusionsfähig sind. Dabei sollen die Rezepturen unter dem Einfluß des hohen Druckes gerade so weit erweichen, daß sie nach dem Austritt aus den Lochformen spontan wieder so weit erhärten, daß sie schneidfähig sind. Ein besonders wesentliches Merkmal stellen daher die Plastifizier- und/oder Gleitmittel sowie die Auswahl und die Menge der eingesetzten Plastifizier- und/oder Gleitmittel dar, welche die Extrudierbarkeit sicherstellen.

...

Neu gegenüber der WO-A-91/02047 ist nun das Merkmal, daß zwingend dilatant wirkende Bestandteile in den Vorgemischen enthalten sind. Darüberhinaus wurde nun gefunden, daß nicht die strukturviskosen Plastizier- und/oder Gleitmittel, sondern die dilatant wirkenden Bestandteile den Fixpunkt für die zu extrudierende Mischung darstellen, um den herum die Rezeptur und insbesondere die strukturviskos wirksamen Bestandteile in einem breiten Rahmen und gezielt, das heißt jeweils den anwendungstechnischen Anforderungen entsprechend, variiert werden können.

Die meisten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Ein dilatantes Verhalten stellt eher die Ausnahme dar. Als dilatant wirksame Bestandteile werden vorzugsweise Zeolith, und/oder Sand, insbesondere zur Herstellung von Waschmitteln Zeolith, eingesetzt, wohingegen besonders bevorzugte strukturviskose Bestandteile Tenside und/oder polymere Polycarboxylate sind. Der bevorzugt verwendete Zeolith ist ein feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith, insbesondere 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. Geeignete feste 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. 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 oder ethoxylierte Sotridecanole.

Vorzugsweise wird das Extrusionsverfahren bei Drucken bis 260 bar, insbesondere zwischen 25 und 200 bar durchgeführt. Es hat sich mittlerweile in produktionstechnischen Versuchen gezeigt, daß der in den internationalen Anmeldungen WO-A-91/02047 und WO-A-93/02176 offenbarte untere Druck von mindestens 25 bar keine absolut feste Grenze darstellt, sondern in Abhängigkeit von der Art des Extruders und des Durchsatzes von beispielsweise etwa 7000 kg/h oder darüber auch unterschritten werden kann. Bei

...

derartig hohen Durchsätzen spielen offensichtlich apparatetechnische Parameter eine große Rolle, die bei kleineren Durchsätzen, beispielsweise zwischen 600 und 2000 kg/h nicht vorhersehbar waren. Es wurde nun gefunden, daß der Druck und damit die spezifische Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes in einem definierten System keine wesentlichen Veränderungen erfahren, wenn in das zu extrudierende Vorgemisch ein selbstregulierendes System aus dilatant und strukturviskos wirkenden Bestandteilen eingesetzt wird. Zur Herstellung dieser selbstregulierenden Systeme wird dabei von der Art und der Menge der dilatant wirkenden Bestandteile ausgegangen. Dabei ist es bevorzugt, daß Zeolith, vorzugsweise Zeolith NaA gegebenenfalls in Kombination mit Zeolith NaX, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 15 bis 55 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 50 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz und bezogen auf die fertigen Granulate, eingesetzt wird. Der Anteil der strukturviskos wirkenden Bestandteile wird dann so eingestellt, daß die Differenz zwischen der mikroskopisch auftretenden Druckerhöhung (hervorgerufen durch die Erhöhung des Durchsatzes und das Verhalten der dilatant wirkenden Bestandteile) und der mikroskopisch auftretenden Druckerniedrigung (hervorgerufen durch die Erweichung der strukturviskos wirkenden Bestandteile) so gering ist bzw. nahezu null ist, so daß makroskopisch keine Änderung des Druckes in dem Maße auftritt, daß eine wesentliche Änderung der spezifischen Arbeit bewirkt würde.

Das selbstregulierende System bewirkt aber für ein gegebenes Rezeptursystem in einem gegebenen Extrudersystem nicht nur eine angenäherte Druckkonstanz, sondern ermöglicht in einem weiteren Aspekt der Erfindung aufgrund der annähernd konstanten spezifischen Arbeit auch eine angenäherte Temperaturkonstanz, da Extruder nur über eine geringe Wärmeaustauschfläche verfügen und die Verweilzeit des plastifizierten Vorgemisches im Extruder relativ kurz ist. Es ist jedoch bevorzugt, daß die Extrusion in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 70 °C, insbesondere zwischen 35 und 65 °C durchgeführt wird, wodurch eine Mitverarbeitbarkeit temperaturempfindlicher Bestandteile, beispielsweise von Peroxy-Bleichmitteln wie Perborat, sichergestellt ist.

...

Zur ausführlichen Beschreibung der weiteren geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten und bevorzugten Plastifizier- und/oder Gleitmittel wird auf die Offenbarung der WO-A-91/02047 verwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei den angegebenen Drucken verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, Fettsäuresalzen wie Calciumstearat, feinteiligen Kieselsäuren und Mischungen aus diesen, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt. Dabei können extrudierte

...

Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielweise Perborat - Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzupudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil (R) oder Sipernat (R) (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind, und Fettsäuresalze wie Calciumstearat. Bevorzugt sind hierbei auch hochkonzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver, Zeolith und Kieselsäure oder Zeolith und Calciumstearat bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden feste Wasch- oder Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden und ein Schüttgewicht von vorzugsweise 600 bis 1200 g/l und insbesondere von 750 bis 1000 g/l aufweisen. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Tenside enthalten.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate ($C_9$-$C_{15}$-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus $C_{12}$-$C_{18}$-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus $C_{12}$-$C_{18}$-Alkanen durch Sulfochlorierung

...

oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Ebenso können auch Salze der Alkylsulfobernsteinsäure eingesetzt werden.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, das heißt aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den $C_{10}$-$C_{20}$-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte $C_9$-$C_{11}$-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten $C_{12}$-$C_{18}$-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Aniontenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, die Aniontenside als Plastifizier-

...

und/oder Gleitmittel und/oder als festen Vorgemischbestandteil in Form eines sprühgetrockneten, granulierten oder extrudierten Compounds in das Verfahren einzubringen.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise 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 in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jeoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, die durchschnittlich 2 bis 8 EO aufweisen, bevorzugt.

Der Gehalt der Mittel an erfindungsgemäß als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Das Gewichtsverhältnis Aniontensid zu ethoxylierten Fettalkoholen beträgt vorzugsweise 1 : 2 bis 6 : 1 und insbesondere 1 : 1,2 bis 6 : 1.

Als weitere nichtionische Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide geeignet. Dabei 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 Patentschriften US-A-1 985 424, US-A-2 016 962 und US-A-2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO-A-92/06984 verwiesen.

Zusätzlich können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R\text{-}O\text{-}(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich

...

kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden.

Als weitere Builderbestandteile sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-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 ß- als auch δ-Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. Die kristallinen Schichtsilikate werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 2 bis 8 Gew.-% in das Verfahren eingebracht.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Insbesondere sind auch biologisch abbaubare Terpolymere bevorzugt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US-A-4,144,226 und US-A-4,146,495 beschrieben sind, sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden in fester Form oder in flüssiger

...

Form, d.h. in Form einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise in Form einer 30 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, in das Verfahren eingebracht. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

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

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Alkalisierungsmittel wie Bicarbonate oder Carbonate, insbesondere werden Alkalicarbonat, vor allem Natriumcarbonat, und amorphe Silikate eingesetzt. Die Alkalisierungsmittel werden vorzugsweise in fester Form in das Verfahren eingebracht. Es ist jedoch auch möglich, die Alkalisierungsmittel wenigstens anteilsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z.B. in Form einer Mischung aus festem Alkalicarbonat und einer Alkalisilikatlösung einzusetzen. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Bevorzugte Alkalisilikate weisen ein molares $M_2O$:$SiO_2$-Verhältnis von 1:1,9 bis 1:4,5 und insbesondere von 1:2 bis 1:3,3 auf, wobei M für Natrium oder Kalium steht, und werden in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, eingesetzt werden.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser $H_2O_2$ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie $H_2O_2$ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxo-

...

phthalate, 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.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit $H_2O_2$ organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

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, wie 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 oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Vorzugsweise werden Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum

...

Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an $C_{18}$-$C_{24}$-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteil werden auch Gemische verschie dener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einheitlich weiße Granulate erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen optischen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5, vorzugsweise um 0,1 bis 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise $10^{-6}$ bis $10^{-3}$ Gew.-%, vorzugsweise um $10^{-5}$ Gew.-%, eines blauen Farb stoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux (R) (Produktname der Ciba-Geigy).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeig-

...

net 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. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllensubstanzen 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.

Die Mittel können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Löslichkeit der verdichteten Granulate verbessern. Derartige Bestandteile und das Einbringen dieser Bestandteile in das zu extrudierende Vorgemisch werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 und der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 03 031.5 beschrieben. Zu den bevorzugt eingesetzten Bestandteilen, welche die Löslichkeit der Granulate verbessern, gehören insbesondere Fettalkohole mit 20 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO, sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompaktierter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

...

## Beispiele

Ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch, enthaltend Aniontenside ($C_9$-$C_{13}$-Alkylbenzolsulfonat und $C_{16}$-$C_{18}$-Fettalkoholsulfat im Gewichtsverhältnis 2:1), $C_{12}$-$C_{18}$-Fettalkohol mit 5 EO, Zeolith, Perboratmonohydrat, Natriumcarbonat, Sokalan(R)CP5 (Copolymeres der Acrylsäure und der Maleinsäure, Handelsprodukt der BASF), amorphes Natriumsilikat ($Na_2O$:$SiO_2$ 1:3,0) und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400, wurde in einem Doppelschneckenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer (Typ C120, mit gleichlaufenden Schnecken) bei Durchsatzmengen von 600 kg/h, 700 kg,h und 800 kg/h und einem Druck von 170 bar extrudiert. Dasselbe Vorgemisch wurde anschließend in einem Doppelschneckenextruder der Fa. Lihotzky (Typ 2000, mit gegenlaufenden Schnecken) bei einem Durchsatz von 2000 kg/h und einem Druck von 32 bar extrudiert. Die Temperatur der zu extrudierenden Mischung betrug vor dem Lochaustritt jeweils 60 bis 62 °C. Die entsprechenden Werte der spezifischen Arbeit können der Tabelle entnommen werden. Anschließend wurden die Extrudate in einer Wirbelschicht getrocknet. Es wurden Extrudate erhalten mit einem Gehalt von 23 Gew.-% Aniontensiden, 2,7 Gew.-% Niotensid, 19 Gew.-% Zeolith (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz), 18 Gew.-% Perboratmonohydrat, 12,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 6,0 Gew.-% Sokalan(R)CP5, 2,2 Gew.-% amorphem Natriumsilikat, 2,2 Gew.-% Polyethylenglykol und 11,0 Gew.-% Wasser. Der Rest bestand aus Salzen, die aus den Rohstoffen stammten. Die Unterschiede der Werte der spezifischen Arbeit für Durchsätze zwischen 600 und 800 kg/h in demselben Extrudersystem lagen unter 1,5%, bezogen auf den Anfangswert bei 600 kg/h. Der relativ große Unterschied zu dem Wert der spezifischen Arbeit bei einem Durchsatz von 2000 kg/h entsteht durch den Übergang zu einem anderen Extrudersystem. Die Schüttgewichte der Produkte lagen zwischen 840 und 880 g/l.

| Durchsatz in kg/h | Leistung in kW ($kJs^{-1}$) | spezifische Arbeit in kJ/kg |
|---|---|---|
| 600 | 14,49 | 86,94 |
| 700 | 17,07 | 87,80 |
| 800 | 19,08 | 85,86 |
| 2000 | 39,75 | 71,55 |

...

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte, wobei ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch ein selbstregulierendes System aus unter den Verfahrensbedingungen strukturviskos wirkenden Rezepturbestandteilen und dilatant wirkenden Rezepturbestandteilen eingesetzt wird, welches bewirkt, daß der Wert der spezifischen Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert der spezifischen Arbeit maximal 120 kJ/kg beträgt und die Abweichung der spezifischen Arbeit bei Erhöhung des Durchsatzes um mindestens 10 %, vorzugsweise um 10 bis 50 % und insbesondere bis 40 %, in einem gegebenen System nicht mehr als ± 10%, vorzugsweise nicht mehr als ± 5% und insbesondere nicht mehr als ± 3%, jeweils bezogen auf den Anfangswert, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert der spezifischen Arbeit nicht über 100 kJ/kg hinausgeht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchsatz 400 bis 10000 kg/h, vorzugsweise von 600 bis 7000 kg/h beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Extrusionsverfahren bei Drucken bis 260 bar, vorzugsweise zwischen 25 und 200 bar durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch als dilatant wirkende Bestandteile Zeolith und/oder Sand, insbesondere zur Herstellung von Waschmitteln Zeolith NaA eingesetzt wird.

...

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolith in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 15 bis 55 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 50 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz und bezogen auf die fertigen Granulate, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 70 °C, vorzugsweise zwischen 35 und 65 °C, durchgeführt wird.

9. Extrudat, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Tenside, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Peroxy-Bleichmittel und 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 55 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, Zeolith enthält.

10. Extrudat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-% Aniontenside und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid : ethoxyliertem Fettalkohol 1:2 bis 6:1 und insbesondere 1:1,2 bis 6:1 beträgt, und gegebenenfalls weitere nichtionische Tenside vom Typ der Polyhydroxyfettsäureamide und/oder der Alkylglykoside enthält.

11. Extrudat nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es die Löslichkeit der verdichteten Granulate verbessernde Bestandteile, vorzugsweise Fettalkohole mit 20 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, insbesondere Talgfettalkohol mit 30 EO oder Talgfettalkohol mit 40 EO, und/oder Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.

12. Extrudat nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 600 bis 1200 g/l, vorzugsweise von 750 bis 1000 g/l aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna 1 Application No
PCT/EP 93/02836

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. |
|---|---|---|
| A | WO,A,91 02047 (HENKEL) 21 February 1991 cited in the application see claims; examples; table 1 --- | 1-9,11, 12 |
| A | US,A,3 824 189 (G. BORELLO) 16 July 1974 see claims; example 1 --- | 1,6,8,9, 12 |
| A | EP,A,0 328 880 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 August 1989 see claims 5-15; examples ----- | 1,12 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 19 January 1994 | 10. 02. 94 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Grittern, A |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 93/02836

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|
| 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 |
| US-A-3824189 | 16-07-74 | NONE | | |
| EP-A-0328880 | 23-08-89 | US-A- | 4933100 | 12-06-90 |
| | | AU-B- | 630596 | 05-11-92 |
| | | AU-A- | 2859689 | 20-07-89 |
| | | US-A- | 5034147 | 23-07-91 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 93/02836

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

Recherchierter 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. |
|---|---|---|
| A | WO,A,91 02047 (HENKEL) 21. Februar 1991<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1 | 1-9,11,<br>12 |
| A | US,A,3 824 189 (G. BORELLO) 16. Juli 1974<br>siehe Ansprüche; Beispiel 1 | 1,6,8,9,<br>12 |
| A | EP,A,0 328 880 (COLGATE-PALMOLIVE) 23. August 1989<br>siehe Ansprüche 5-15; Beispiele | 1,12 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ 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 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 19. Januar 1994 | 10. 02. 94 |

| Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Grittern, A |

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. .en, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte ionales Aktenzeichen
PCT/EP 93/02836

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|---|
| 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 |
| US-A-3824189 | 16-07-74 | KEINE | | |
| EP-A-0328880 | 23-08-89 | US-A- | 4933100 | 12-06-90 |
| | | AU-B- | 630596 | 05-11-92 |
| | | AU-A- | 2859689 | 20-07-89 |
| | | US-A- | 5034147 | 23-07-91 |