

(19)



(11)

EP 1 456 340 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.09.2008 Patentblatt 2008/37

(51) Int Cl.:
C11D 11/04 ^(2006.01) **C11D 3/10** ^(2006.01)
C11D 17/06 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02795170.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/014124

(22) Anmeldetag: **12.12.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/054131 (03.07.2003 Gazette 2003/27)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG BUILDERHALTIGER TENSIDGRANULATE

METHOD FOR THE PRODUCTION OF SURFACTANT GRANULATES CONTAINING BUILDERS
PROCEDE DE PRODUCTION DE GRANULATS TENSIOACTIFS CONTENANT DES ADJUVANTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

(30) Priorität: **21.12.2001 DE 10163603**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.09.2004 Patentblatt 2004/38

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **RÄHSE, Wilfried
40598 Düsseldorf (DE)**

• **ORLICH, Bernhard
40477 Düsseldorf (DE)**
• **WEBER, Henriette
1070 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 555 622 EP-A- 0 936 269
WO-A-99/00475 DE-A- 19 855 380

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 199747
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
D25, AN 1997-509169 XP002134095 & JP 09
241698 A (LION CORP), 16. September 1997
(1997-09-16)**

EP 1 456 340 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung builderhaltiger Tensidgranulate sowie spezielle Tensidgranulate bzw. Compounds.

[0002] Obwohl die wirtschaftliche Synthese von hellfarbigen Anionentensiden heute gesicherter Stand des technischen Wissens ist, treten bei der Herstellung und der Verarbeitung solcher Tenside anwendungstechnische Probleme auf. So fallen die Anionentenside im Verlaufe des Herstellungsverfahrens in ihrer Säureform an und müssen mit geeigneten Neutralisationsmitteln in ihre Alkali- oder Erdalkalimetallsalze überführt werden.

[0003] Dieser Neutralisationsschritt kann mit Lösungen von Alkalihydroxiden oder aber mit festen alkalischen Substanzen, insbesondere Natriumcarbonat, durchgeführt werden. Bei der Neutralisation mit wäßrigen Alkalien fallen die Tensidsalze in Form wäßriger Zubereitungsformen an, wobei Wassergehalte im Bereich von etwa 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 35 bis 60 Gew.-% einstellbar sind. Produkte dieser Art haben bei Raumtemperatur pastenförmige bis schneidfähige Beschaffenheit, wobei die Fließ- und Pumpfähigkeit solcher Pasten schon im Bereich von etwa 50 Gew.-% Aktivsubstanz eingeschränkt ist oder gar verloren geht, so daß bei der Weiterverarbeitung solcher Pasten, insbesondere bei ihrer Einarbeitung in Feststoffmischungen, beispielsweise in feste Wasch- und Reinigungsmittel, beträchtliche Probleme entstehen. Es ist dementsprechend ein altes Bedürfnis, anionische Waschmitteltenside in trockener, insbesondere rieselfähiger Form zur Verfügung stellen zu können. Tatsächlich gelingt es auch, nach herkömmlicher Trocknungstechnik, zum Beispiel im Sprühturm, rieselfähige Anionentensidpulver oder -Granulate, insbesondere solche von Fettalkoholsulfaten (FAS) zu bekommen. Hier zeigen sich jedoch gravierende Einschränkungen, da die erhaltenen Zubereitungen oft hygroskopisch sind, unter Wasseraufnahme aus der Luft bei der Lagerung verklumpen und auch im Waschmittel-Fertigprodukt zur Verklumpung neigen.

[0004] Vergleichbare oder andere Schwierigkeiten treten bei der Umwandlung wäßriger, insbesondere pastenförmiger Zubereitungsformen zahlreicher anderer wasch- und reinigungsaktiver Tensidverbindungen zu lagerbeständigen Feststoffen. Als weitere Beispiele für anionaktive fettchemische Tensidverbindungen sind die bekannten Sulfofettsäuremethylester (Fettsäuremethylestersulfonate, MES) zu nennen, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalisalzen, hergestellt werden. Durch die Esterspaltung entstehen aus ihnen die entsprechenden Sulfofettsäuren bzw. ihre Disalze, denen ebenso wie Mischungen aus Disalzen und Sulfofettsäuremethylester-Monosalzen wichtige wasch- und reinigungstechnische Eigenschaften zukommen. Schließlich kann aber auch schon die Trocknung einer wäßrigen Paste der Alkalisalze waschaktiver Seifen und/oder von ABS-Pasten beträchtliche Probleme mit sich bringen.

[0005] Eine Alternative zur Sprühtrocknung tensidischer Pasten stellt die Granulierung dar. Auch in der Patentliteratur existiert ein breiter Stand der Technik zur Non-Tower-Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Viele dieser Verfahren gehen von der Säureform der anionischen Tenside aus, da diese Tensidklasse mengenmäßig den größten Anteil an waschaktiven Substanzen darstellt und die Anionentenside im Verlauf ihrer Herstellung in Form der freien Säuren anfallen, die zu den entsprechenden Salzen neutralisiert werden müssen.

[0006] So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-0 678 573 (Procter & Gamble) ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Tensidgranulate mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, in dem Anionentensidsäuren mit einem Überschuß an Neutralisationsmittel zu einer Paste mit mindestens 40 Gew.-% Tensid umgesetzt werden und diese Paste mit einem oder mehreren Pulver(n), von denen mindestens eines sprühgetrocknet sein muß und das anionisches Polymer und kationisches Tensid enthält, vermischt wird, wobei das entstehende Granulat optional getrocknet werden kann. Diese Schrift verringert zwar den Anteil sprühgetrockneter Granulate in den Wasch- und Reinigungsmitteln, vermeidet die Sprühtrocknung aber nicht gänzlich.

[0007] Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 438 320 (Unilever) offenbart ein batchweise ausgeführtes Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten mit Schüttgewichten oberhalb von 650 g/l. Hierbei wird eine Lösung eines alkalischen anorganischen Stoffes in Wasser unter eventuellem Zusatz anderer Feststoffe mit der Anionentensidsäure versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator mit einem flüssigen Binder granuliert. Neutralisation und Granulation erfolgen zwar in den gleichen Apparatur, aber in voneinander getrennten Verfahrensschritten, so daß das Verfahren nur chargenweise betrieben werden kann.

[0008] Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 402 112 (Procter & Gamble) ist ein kontinuierliches Neutralisations-/Granulationsverfahren zur Herstellung von FAS-und/oder ABS-Granulaten aus der Säure bekannt, in dem die ABS-Säure mit mindestens 62%-iger NaOH neutralisiert und dann unter Zusatz von Hilfsstoffen, zum Beispiel ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen oder eines oberhalb von 48,9°C schmelzenden Polyethylenglykols mit einer Molmasse zwischen 4000 und 50000 granuliert wird.

[0009] Die europäischen Patentanmeldung EP-A-0 508 543 (Procter & Gamble) nennt ein Verfahren, in dem eine Tensidsäure mit einem Überschuß an Alkali zu einer mindestens 40 Gew.-%-igen Tensidpaste neutralisiert wird, die anschließend konditioniert und granuliert wird, wobei eine Direktkühlung mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff erfolgt.

[0010] Trockenneutralisationsverfahren, in denen Sulfonsäuren neutralisiert und granuliert werden, sind in der EP

555 622 (Procter & Gamble) offenbart. Nach der Lehre dieser Schrift findet die Neutralisation der Aniontensidsäuren in einem Hochgeschwindigkeitsmischer durch einen Überschuß an feinteiligem Neutralisationsmittel mit einer mittleren Teilchengröße unter $5\ \mu\text{m}$ statt.

[0011] Ein ähnliches Verfahren, das auch in einem Hochgeschwindigkeitsmischer durchgeführt wird und bei dem auf 2 bis $20\ \mu\text{m}$ vermahlenes Natriumcarbonat als Neutralisationsmittel dient, wird in der WO98/20104 (Procter & Gamble) beschrieben.

[0012] Tensidmischungen, die nachfolgend auf feste Absorbentien aufgesprüht werden und Waschmittelzusammensetzungen bzw. Komponenten hierfür liefern, werden auch in der EP 265 203 (Unilever) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarten flüssigen Tensidmischungen enthalten Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren in Mengen bis zu 80 Gew.-%, ethoxylierte Niotenside in Mengen bis zu 80 Gew.-% sowie maximal 10 Gew.-% Wasser.

[0013] Ähnliche Tensidmischungen werden auch in der älteren EP 211 493 (Unilever) offenbart. Nach der Lehre dieser Schrift enthalten die aufzusprühenden Tensidmischungen zwischen 40 und 92 Gew.-% einer Tensidmischung sowie mehr als 8 bis maximal 60 Gew.-% Wasser. Die Tensidmischung besteht ihrerseits zu mindestens 50% aus polyalkoxylierten Niotensiden und ionischen Tensiden.

[0014] Ein Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Tensidmischung aus den drei Bestandteilen Aniontensid, Niotensid und Wasser wird in der EP 507 402 (Unilever) beschrieben. Die hier offenbarten Tensidmischungen, die wenig Wasser enthalten sollen, werden durch Zusammenführen äquimolarer Mengen Neutralisationsmittel und Aniontensidsäure in Gegenwart von Niotensid hergestellt.

[0015] Die deutsche Offenlegungsschrift DE-A- 42 32 874 (Henkel KGaA) offenbart ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Anionentensidgranulate durch Neutralisation von Anionentensiden in ihrer Säureform. Als Neutralisationsmittel werden hier feste, pulverförmige Stoffe, insbesondere Natriumcarbonat, offenbart, das mit den Aniontensidsäuren zu Aniontensid, Kohlendioxid und Wasser reagiert. Die erhaltenen Granulate haben Tensidgehalte um 30 Gew.-% und Schüttgewichte von unter 550 g/l.

[0016] Die europäische Offenlegungsschrift EP 642 576 (Henkel KGaA) beschreibt eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinander geschalteten Mischer/Granulatoren, wobei in einem ersten, niedertourigen Granulator 40-100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Granulator das Vorgranulat ggf. mit den restlichen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird.

[0017] In der europäischen Patentschrift EP 772 674 (Henkel KGaA) wird ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten durch Sprühtrocknung beschrieben, bei dem Aniontensidsäure(n) und hochkonzentrierte alkalische Lösungen getrennt mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und in einer Mehrstoffdüse vermischt, neutralisiert und durch Versprühen in einen Heißgasstrom sprühgetrocknet werden. Die so erhaltenen feinteiligen Tensidpartikel werden anschließend in einem Mischer zu Granulaten mit Schüttgewichten oberhalb 400 g/l agglomeriert.

[0018] Die deutsche Offenlegungsschrift DE-A-43 14 885 (Süd-Chemie) offenbart ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Anionentensidgranulate durch Neutralisation der Säureform anionischer Tenside mit einer basisch wirkenden Verbindung, wobei die hydrolyseempfindliche Säureform eines hydrolyseempfindlichen Aniontensids mit dem Neutralisationsmittel ohne Freisetzung von Wasser umgesetzt wird. Vorzugsweise wird als Neutralisationsmittel Natriumcarbonat eingesetzt, das bei diesem Verfahren zu Natriumhydrogencarbonat reagiert.

[0019] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, builderhaltige Wasch- und Reinigungsmittel ohne oder mit reduziertem Einsatz von Sprühtrocknungsschritten herzustellen. Desweiteren sollte im Vergleich zu im Stand der Technik offenbarten Verfahren eine weitere Kostenoptimierung erreicht werden. Das bereitzustellende Verfahren sollte dabei ebenfalls die direkte und wirtschaftlich attraktive Verarbeitung der Säureformen von Waschmittel-Rohstoffen ermöglichen, den Nachteil der energieaufwendigen Wasserverdampfung aber weitestgehend vermeiden. Die Schüttgewichte der herzustellenden builder- und tensidhaltigen Granulate sollten dabei in breiten Grenzen variierbar sein, wobei es ein besonderes Ziel der vorliegenden Erfindung war, auch mit Hilfe eines Non-Tower-Verfahrens die niedrigen Schüttgewichte herkömmlicher Sprühtrocknungs-Produkte erreichen zu können. Auch die Löslichkeiten der Verfahrensendprodukte sollten den Endprodukten der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ebenbürtig oder überlegen sein.

[0020] Es wurde nun gefunden, daß sich leicht lösliche builderhaltige Tensidgranulate mit variierendem Schüttgewicht und hervorragendem Löslichkeitsprofil herstellen lassen, wenn die Aniontensidsäuren vor der Neutralisation mit Buildersäuren in bestimmten Mengen versetzt werden.

[0021] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung builderhaltiger Tensidgranulate durch Neutralisation von Mischungen von Aniontensidsäuren und Buildersäuren mit festen Neutralisationsmitteln, bei dem die genannten Säuren mit dem/den festen Neutralisationsmittel(n) kontaktiert wird/werden, wobei das Gewichtsverhältnis von Buildersäure(n) zu Aniontensidsäure(n) in der zu neutralisierenden Säuremischung 1:500 bis 50:1 beträgt und die Buildersäure(n) in der/den Aniontensidsäure(n) suspendiert vorliegt/vorliegen und die Buildersäure(n) eine Partikelgröße unterhalb von $200\ \mu\text{m}$ aufweisen.

[0022] Erfindungsgemäß werden Aniontensidsäure(n) und Buildersäure(n) vor der Neutralisation, d.h. vor der Kontaktierung mit dem/den festen Neutralisationsmittel(n) miteinander vermischt. Diese saure Mischung wird dann mit festen Neutralisationsmitteln neutralisiert. Die saure Mischung enthält mindestens ca. 0,2 Gew.-% und maximal ca. 98 Gew.-% Buildersäure(n), entsprechend einem Massenverhältnis von Buildersäuren zu Aniontensidsäuren in der Säuremischung von 1:500 bis 50:1. Vorzugsweise werden Buildersäuren in einem engeren Gewichtsverhältnis zu Aniontensidsäuren eingesetzt, wobei es insbesondere bevorzugt ist, daß die Säuremischung mehr Aniontensidsäuren als Buildersäuren enthält. Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Buildersäure(n) zu Aniontensidsäure(n) in der zu neutralisierenden Säuremischung 1:400 bis 1:10, vorzugsweise 1:250 bis 1:15, besonders bevorzugt 1:100 bis 1:20 und insbesondere 1:75 bis 1:25, beträgt. Damit enthält die saure Mischung vorzugsweise mindestens ca. 0,25 Gew.-% und maximal ca. 90 Gew.-% Buildersäure(n), vorzugsweise mindestens ca. 0,4 Gew.-% und maximal ca. 67 Gew.-% Buildersäure(n), besonders bevorzugt mindestens ca. 1 Gew.-% und maximal ca. 80 Gew.-% Buildersäure(n) und insbesondere mindestens ca. 1,3 Gew.-% und maximal ca. 4 Gew.-% Buildersäure(n).

[0023] Bevorzugte Mengen an Buildersäure(n) in der zu neutralisierenden Säuremischung liegen beispielsweise bei 1,5 Gew.-%, 1,75 Gew.-%, 2 Gew.-%, 2,25 Gew.-%, 2,5 Gew.-%, 2,75 Gew.-%, 3 Gew.-%, 3,25 Gew.-%, 3,5 Gew.-% und 3,75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der zu neutralisierenden Mischung.

[0024] Als Aniontenside in Säureform werden bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt. Um ausreichende oberflächenaktive Eigenschaften aufzuweisen, sollten die genannten Verbindungen dabei über länger-kettige Kohlenwasserstoffreste verfügen, also im Alkyl- oder Alkenylrest mindestens 6 C-Atome aufweisen. Üblicherweise liegen die C-Kettenverteilungen der Aniontenside im Bereich von 6 bis 40, vorzugsweise 8 bis 30 und insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatome.

[0025] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als Aniontensid in Säureform ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt werden. Diese werden nachstehend beschrieben.

[0026] Carbonsäuren, die in Form ihrer Alkalimetallsalze als Seifen in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden, werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensid in Säureform einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t, 12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c, 12c, 15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettspaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-% C₁₀, 50 Gew.-% C₁₂, 15 Gew.-% C₁₄, 7 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 15 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C₁₄, 26 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 17 Gew.-% C₁₈, 44 Gew.-% C₁₈, 3 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 28 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 63 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 3 Gew.-% C₁₄, 5 Gew.-% C₁₆, 6 Gew.-% C₁₆, 1 Gew.-% C₁₇, 2 Gew.-% C₁₈, 70 Gew.-% C₁₈, 10 Gew.-% C₁₈, 0,5 Gew.-% C₁₈), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 2 Gew.-% C₁₄, 45 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 47 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 15 Gew.-% C₁₆, 5 Gew.-% C₁₈, 25 Gew.-% C₁₈, 45 Gew.-% C₁₈, 7 Gew.-% C₁₈).

[0027] Schwefelsäurehalbester länger-kettiger Alkohole sind ebenfalls Aniontenside in ihrer Säureform und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbar. Ihre Alkalimetall-, insbesondere Natriumsalze, die Fettalkoholsulfate, sind großtechnisch aus Fettalkoholen zugänglich, welche mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Schwefeltrioxid zu den betreffenden Alkylschwefelsäuren umgesetzt und nachfolgend neutralisiert werden. Die Fettalkohole werden dabei aus den betreffenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen durch Hochdruckhydrierung der Fettsäuremethylester gewonnen. Der mengenmäßig bedeutendste industrielle Prozeß zur Herstellung von Fettalkylschwefelsäuren ist die Sulfierung der Alkohole mit SO₃/Luftgemischen in speziellen Kaskaden-, Fallfilm- oder Röhrenbündel-

reaktoren.

[0028] Eine weitere Klasse von Anionensidsäuren, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann, sind die Alkyletherschwefelsäuren, deren Salze, die Alkylethersulfate, sich im Vergleich zu den Alkylsulfaten durch eine höhere Wasserlöslichkeit und geringere Empfindlichkeit gegen Wasserhärte (Löslichkeit der Ca-Salze) auszeichnen. Alkyletherschwefelsäuren werden wie die Alkylschwefelsäuren aus Fettalkoholen synthetisiert, welche mit Ethylenoxid zu den betreffenden Fettalkoholethoxylaten umgesetzt werden. Anstelle von Ethylenoxid kann auch Propylenoxid eingesetzt werden. Die nachfolgende Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid in Kurzzeit-Sulfierreaktoren liefert Ausbeuten über 98% an den betreffenden Alkyletherschwefelsäuren.

[0029] Auch Alkansulfonsäuren und Olefinsulfonsäuren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Anionenside in Säureform einsetzbar. Alkansulfonsäuren können die Sulfonsäuregruppe terminal gebunden (primäre Alkansulfonsäuren) oder entlang der C-Kette enthalten (sekundäre Alkansulfonsäuren), wobei lediglich die sekundären Alkansulfonsäuren kommerzielle Bedeutung besitzen. Diese werden durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation linearer Kohlenwasserstoffe hergestellt. Bei der Sulfochlorierung nach Reed werden n-Paraffine mit Schwefeldioxid und Chlor unter Bestrahlung mit UV-Licht zu den entsprechenden Sulfochloriden umgesetzt, die bei Hydrolyse mit Alkalien direkt die Alkansulfonate, bei Umsetzung mit Wasser die Alkansulfonsäuren, liefern. Da bei der Sulfochlorierung Di- und Polysulfochloride sowie Chlorkohlenwasserstoffe als Nebenprodukte der radikalischen Reaktion auftreten können, wird die Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 30% durchgeführt und danach abgebrochen.

[0030] Ein anderer Prozeß zur Herstellung von Alkansulfonsäuren ist die Sulfoxidation, bei der n-Paraffine unter Bestrahlung mit UV-Licht mit Schwefeldioxid und Sauerstoff umgesetzt werden. Bei dieser Radikalreaktion entstehen sukzessive Alkylsulfonylradikale, die mit Sauerstoff zu den Alkylpersulfonylradikalen weiter reagieren. Die Reaktion mit unumgesetztem Paraffin liefert ein Alkylradikal und die Alkylpersulfonsäure, welche in ein Alkylperoxysulfonylradikal und ein Hydroxylradikal zerfällt. Die Reaktion der beiden Radikale mit unumgesetztem Paraffin liefert die Alkylsulfonsäuren bzw. Wasser, welches mit Alkylpersulfonsäure und Schwefeldioxid zu Schwefelsäure reagiert. Um die Ausbeute an den beiden Endprodukten Alkylsulfonsäure und Schwefelsäure möglichst hoch zu halten und Nebenreaktionen zu unterdrücken, wird diese Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 1% durchgeführt und danach abgebrochen.

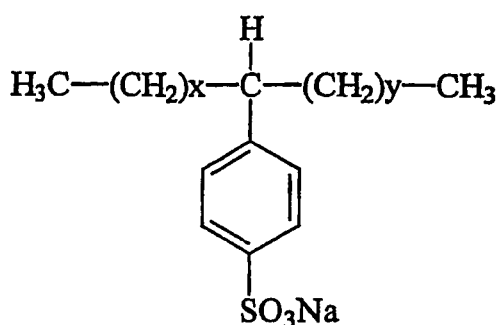
[0031] Olefinsulfonate werden technisch durch Reaktion von α -Olefinen mit Schwefeltrioxid hergestellt. Hierbei bilden sich intermediär Zwitterionen, welche sich zu sogenannten Sultonen cyclisieren. Unter geeigneten Bedingungen (alkalische oder saure Hydrolyse) reagieren diese Sultone zu Hydroxylalkansulfonsäuren bzw. Alkansulfonsäuren, welche beide ebenfalls als Anionensidsäuren eingesetzt werden können.

[0032] Alkylbenzolsulfonate als leistungsstarke anionische Tenside sind seit den dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts bekannt. Damals wurden durch Monochlorierung von Kogasin-Fractionen und subsequeute Friedel-Crafts-Alkylierung Alkylbenzole hergestellt, die mit Oleum sulfoniert und mit Natronlauge neutralisiert wurden. Anfang der fünfziger Jahre wurde zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonaten Propylen zu verzweigtem α -Dodecylen tetramerisiert und das Produkt über eine Friedel-Crafts-Reaktion unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid oder Fluorwasserstoff zum Tetrapropylenbenzol umgesetzt, das nachfolgend sulfoniert und neutralisiert wurde. Diese ökonomische Möglichkeit der Herstellung von Tetrapropylenbenzolsulfonaten (TPS) führte zum Durchbruch dieser Tensidklasse, die nachfolgend die Seifen als Haupttensid in Wasch- und Reinigungsmitteln verdrängte.

[0033] Aufgrund der mangelnden biologischen Abbaubarkeit von TPS bestand die Notwendigkeit, neue Alkylbenzolsulfonate darzustellen, die sich durch ein verbessertes ökologisches Verhalten auszeichnen. Diese Erfordernisse werden von linearen Alkylbenzolsulfonaten erfüllt, welche heute die fast ausschließlich hergestellten Alkylbenzolsulfonate sind und mit dem Kurzzeichen ABS belegt werden.

[0034] Lineare Alkylbenzolsulfonate werden aus linearen Alkylbenzolen hergestellt, welche wiederum aus linearen Olefinen zugänglich sind. Hierzu werden großtechnisch Petroleumfraktionen mit Molekularsieben in die n-Paraffine der gewünschten Reinheit aufgetrennt und zu den n-Olefinen dehydriert, wobei sowohl α - als auch i-Olefine resultieren. Die entstandenen Olefine werden dann in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Benzol zu den Alkylbenzolen umgesetzt, wobei die Wahl des Friedel-Crafts-Katalysators einen Einfluß auf die Isomerenverteilung der entstehenden linearen Alkylbenzole hat: Bei Verwendung von Aluminiumtrichlorid liegt der Gehalt der 2-Phenyl-Isomere in der Mischung mit den 3-, 4-, 5- und anderen Isomeren bei ca. 30 Gew.-%, wird hingegen Fluorwasserstoff als Katalysator eingesetzt, läßt sich der Gehalt an 2-Phenyl-Isomer auf ca. 20 Gew.-% senken. Die Sulfonierung der linearen Alkylbenzole schließlich gelingt heute großtechnisch mit Oleum, Schwefelsäure oder gasförmigem Schwefeltrioxid, wobei letzteres die weitaus größte Bedeutung hat. Zur Sulfonierung werden spezielle Film- oder Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die als Produkt eine 97 Gew.-%ige Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) liefern, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Anionensidsäure einsetzbar ist.

[0035] Durch Wahl des Neutralisationsmittels lassen sich aus den ABSS die unterschiedlichsten Salze, d.h. Alkylbenzolsulfonate, gewinnen. Aus Gründen der Ökonomie ist es hierbei bevorzugt, die Alkalimetallsalze und unter diesen bevorzugt die Natriumsalze der ABSS herzustellen und einzusetzen. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel I beschreiben:



(I),

[0036] in der die Summe aus x und y üblicherweise zwischen 5 und 13 liegt. Erfindungsgemäße Verfahren, in denen als Aniontensid in Säureform C_{8-16^-} , vorzugsweise C_{9-13^-} -Alkylbenzolsulfonsäuren eingesetzt werden, sind bevorzugt. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin bevorzugt, C_{8-16^-} , vorzugsweise C_{9-13^-} -Alkylbenzolsulfonsäuren einzusetzen, die sich von Alkylbenzolen ableiten, welche einen Tetralingehalt unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkylbenzol, aufweisen. Weiterhin bevorzugt ist es, Alkylbenzolsulfonsäuren zu verwenden, deren Alkylbenzole nach dem HF-Verfahren hergestellt wurden, so daß die eingesetzten C_{8-16^-} , vorzugsweise C_{9-13^-} -Alkylbenzolsulfonsäuren einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkylbenzolsulfonsäure, aufweisen.

[0037] Die vorstehend genannten Aniontenside in ihrer Säureform können alleine oder in Mischung miteinander im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, daß dem Aniontensid in Säureform vor der Zugabe zu dem/den festen Neutralisationsmittel(n) weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Aniontensidsäure-haltigen Mischung, zugemischt werden.

[0038] Erfindungsgemäß werden den Aniontensidsäuren vor der Neutralisation eine oder mehrere Buildersäuren in bestimmten Mengenverhältnissen zugefügt. Diese Säuren werden mit den Aniontensidsäuren vermischt und neutralisiert, wobei ihre Salze im fertigen Granulat bzw. Compound Builderwirkung besitzen, d.h. komplexierend auf die Härtebildner des Wassers wirken. Als Buildersäuren können dabei die Säureformen der üblicherweise in Salzform zuge-mischten Builder und Cobuilder dienen, wobei Vertreter aus bestimmten Stoffklassen, insbesondere der Stoffklasse der Carbonsäuren, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als Buildersäuren ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Gluconsäure und/oder Nitrilotriessigsäure, Asparaginsäure, Ethylendiamin-Tetraessigsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure und/oder den Gruppen der Polyasparaginsäuren, Polyacryl- und -methacrylsäuren sowie deren Copolymeren eingesetzt werden. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

[0039] Citronensäure (2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure) besitzt als Monohydrat eine Dichte von 1,542 und einen Schmelzpunkt von 100 °C, in wasserfreier Form eine Dichte von 1,665 und einen Schmelzpunkt von 153 °C. Citronensäure ist in Wasser sehr leicht mit saurem Geschmack und saurer Reaktion, in Alkohol ebenfalls leicht, in Ether dagegen schwer und in Benzol und Chloroform nicht löslich. Beim Erhitzen über 175 °C erfolgt Zersetzung unter Bildung von Methylmaleinsäureanhydrid. Citronensäure ist ein Zwischenprodukt des Citronensäure-Cyclus wird aus Zitronensaft durch Ausfällen mit Kalkmilch als Calciumcitrat, das durch Schwefelsäure in Calciumsulfat und freie Citronensäure zerlegt wird, gewonnen. Technisch wird Citronensäure zu mehr als 90% durch aerobe Fermentation gewonnen.

[0040] Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure, 2,3-Dihydroxybernsteinsäure, Tetrarsäure, Weinsteinsäure) tritt in 3 stereoisomeren Formen auf: Die L-(+)-Form [sogenannte natürliche Weinsäure, (2 R,3 R)-Form], die D-(-)-Form [(2 S, 3S)-Form] und die meso-Form [Erythrarsäure]. Weinsäure ist eine starke Säure, gut löslich in Wasser (die L-Form besser als das Racemat), Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Glycerin, unlöslich in Chloroform. Die L-Form kommt in vielen Pflanzen und Früchten vor, in freier Form und als Kalium-, Calcium- oder Magnesium-Salz, z. B. im Traubensaft teils als freie Weinsäure, teils als Kaliumhydrogentartrat, das sich als Weinstein zusammen mit Calciumtartrat nach der Gärung des Weins abscheidet. Zur Herstellung von Weinsäure wird Weinstein z. B. mit Calciumchlorid oder Calciumhydroxid in Calciumtartrat umgewandelt. Hieraus werden mit Schwefelsäure Weinsäure und Gips freigesetzt, Weinsäure ist damit ein Nebenprodukt der Weinerzeugung. DL- bzw. meso-Weinsäure erhält man bei der Oxidation von Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Persäuren, in Gegenwart von Wolframsäure in technischem Maßstab.

[0041] Bernsteinsäure (Butandisäure), $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, besitzt eine Dichte von 1,56, einen Schmelzpunkt von 185-187 °C und einen Siedepunkt von 235 °C unter Bildung des Anhydrids. Bernsteinsäure ist in siedendem Wasser

sehr, in Alkoholen und Aceton gut löslich, nicht dagegen in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petrolether. Die Herstellung der Bernsteinsäure erfolgt durch Hydrierung von Maleinsäure, Oxidation von 1,4-Butandiol, Oxo-Synthese von Acetylen oder durch Gärung aus Glucose.

[0042] Malonsäure (Propandisäure), $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, besitzt eine Dichte von 1,619 und einen Schmelzpunkt von 135 °C, etwas oberhalb dieser Temperatur bildet sich unter Abspaltung von Kohlendioxid Essigsäure. Malonsäure ist in Wasser und Pyridin sehr leicht, in Alkohol und Ether löslich, in Benzol nicht; in wäßriger Lösung zersetzt sie sich ab ca. 70 °C zu Essigsäure und Kohlendioxid. Die Herstellung von Malonsäure gelingt z. B. durch Reaktion von Chloressigsäure mit NaCN und anschließender Hydrolyse der entstandenen Cyanessigsäure.

[0043] Adipinsäure (Hexandisäure), $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$, besitzt einen Schmelzpunkt von 153°C und einen Siedepunkt von 265°C (bei 133 hPa). Sie ist in Wasser wenig löslich. Der technisch bevorzugte Zugang zur Adipinsäure besteht in der oxidativen Spaltung des Cyclohexans. Adipinsäure wird hierbei zweistufig über die Zwischenprodukte Cyclohexanol/Cyclohexanon hergestellt.

[0044] Maleinsäure [(Z)-2-Butendisäure] besitzt eine Dichte von 1,590, einen Schmelzpunkt von 130-131 °C (aus Alkohol und Benzol), bzw. von 138-139 °C (aus Wasser), ist gut löslich in Wasser und Alkohol, weniger gut in Aceton, Ether und Eisessig, praktisch unlöslich in Benzol. Maleinsäure ist stereoisomer mit Fumarsäure, in die sie thermisch od. katalytisch umgelagert werden kann. Sie ist im Gegensatz zu Fumarsäure keine natürlich vorkommende Verbindung und wird im allgemeinen durch Wasseranlagerung an Maleinsäureanhydrid hergestellt.

[0045] Fumarsäure [(E)- oder trans-Butendisäure, besitzt eine Dichte von 1,625 und ist mäßig löslich in siedendem Wasser und Alkohol, kaum löslich in den meisten organischen Lösemitteln. Fumarsäure gehört zu den Fruchtsäuren und kommt in einer Reihe von Pflanzen vor, z. B. im Erdrach (Fumaria officinalis), im Isländischen Moos sowie in Pilzen und Flechten. Im Citronensäure-Cyclus tritt sie bei der Dehydrierung von Bernsteinsäure als Zwischenprodukt auf. Fumarsäure ist stereoisomer mit Maleinsäure, aus der sie durch Isomerisierung hergestellt werden kann; die industrielle Herstellung geschieht auch durch Fermentation aus Zucker oder Stärke.

[0046] Oxalsäure (Ethandisäure, Kleesäure), HOOC-COOH , besitzt eine Dichte von 1,653, einen Schmelzpunkt von 101,5 °C und einen Siedepunkt von 150 °C. Oxalsäure löst sich sehr gut in Wasser (120 g/L) und in Ethanol, wenig dagegen in Ether und gar nicht in Benzol, Chloroform, Petrolether. Oxalsäure zählt zu den verbreitetsten Pflanzensäuren und findet sich vor allem im Sauerklee als saures Kalium-Salz, im Sauerampfer und Rhabarber. Die Herstellung von Oxalsäure erfolgte früher durch saure Hydrolyse von Dicyan, heute durch Oxidation von Kohlenhydraten, Glykolen, Olefinen, Acetylenen oder Acetaldehyd mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart von Katalysatoren oder durch Alkalischesmelze von Natriumformiat.

[0047] Nitrilotriessigsäure (englische Abkürzung NTA), $\text{N(CH}_2\text{-COOH)}_3$, besitzt einen Schmelzpunkt von 242 °C (unter Zersetzung), ist in Wasser kaum, in Alkohol gut löslich. Die Herstellung der Natriumsalze von NTA erfolgt durch Cyanomethylierung von Ammoniak mit Formaldehyd und Natriumcyanid und anschließende Verseifung des intermediär entstehenden Zwischenprodukts Tris(cyanomethyl)amin (alkalischer Prozeß), das auch durch Umsetzung von Hexamethylentriamin mit Cyanwasserstoff in Schwefelsäure erhalten werden kann (saurer Prozeß). Die Natriumsalze der NTA stellen biologisch leicht abbaubare, Komplexbildner (Chelatbildner) aus der Stoffklasse der Aminocarboxylate dar, die in einzelnen Ländern, wie Kanada und der Schweiz, als Bestandteil von Buildersystemen in Waschmitteln eingesetzt werden. In der Bundesrepublik Deutschland und anderen europäischen Ländern sind NTA-haltige Waschmittel wegen der zwar deutlich nachweisbaren, aber in der Öffentlichkeit nicht vermittelbaren Unterschiede zu dem biologisch schwer abbaubaren Komplexbildner EDTA (siehe unten) nicht marktfähig.

Asparaginsäure (2-Aminobernsteinsäure, Kurzzeichen der L-Form ist Asp oder D), besitzt eine Dichte von 1,66, schmilzt bei 270°C (unter Zersetzung) und ist in Wasser schwer, in Alkoholen nicht löslich. Die nichtessentielle Aminosäure L-Asparaginsäure findet sich z. B. im Maiseiweiß zu 1,8 Gew.-%, im Casein der Kuhmilch zu 1,4 Gew.-%, im Pferdehä-moglobin zu 4,4 Gew.-%, im Wollkeratin zu 5-10%. Sie ist synthetisch zugänglich aus Malein- oder Fumarsäure und Ammoniak unter Druck und durch anschließende Racemattrennung oder - im Maßstab von ca. 1000 t/a -enzymatisch mit Aspartase (L-Aspartat-Ammoniak-Lyase, EC 4.3.1.1).

[0048] Polyasparaginsäuren sind Polypeptide aus Asparaginsäure. Polyasparaginsäure-Sequenzen finden sich natürlicherweise in Muschel- oder Schnecken-schalen, wo sie das Schalenwachstum regulieren. Das technische Produkt wird aus Maleinsäureanhydrid durch Ammonolyse und Polymerisation mit nachfolgender basischer Hydrolyse hergestellt (Bayer) und enthält sowohl α - als auch β -Bindungen. Polyasparaginsäuren sind hervorragende Dispergiermittel für Feststoffe und besonders wirksame Stabilisatoren für Härtebildner im Wasser. Als exzellentes Sequestriermittel eignen sie sich zur Entfernung und Verhinderung von Verkrustungen. Sie werden bereits in ökologisch hochwertigen Waschmitteln eingesetzt.

[0049] Ethylendiamintetraessigsäure (Ethylendinitrilotetraessigsäure, EDTA), zersetzt sich ab 150°C unter CO_2 -Verlust und ist wenig löslich in Wasser. Ethylendiamintetraessigsäure und ihre Alkali- und Erdalkalisalze (die sogenannten Edetate) reagieren - ähnlich wie Ethylendiamin - mit vielen Metall-Ionen unter Bildung nichtionisierter Chelate, was man ausnutzt, um störende Metallsalz-Ablagerungen aufzulösen und zu beseitigen; Ethylendiamintetraessigsäure wird aus Ethylendiamin und Chloressigsäure oder durch saure oder alkalische Cyan-Methylierung von Ethylendiamin mit Form-

aldehyd und Blausäure hergestellt.

[0050] Eine weitere Substanzklasse der Buildersäuren stellen die Phosphonsäuren dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonsäuren. Unter den Hydroxyalkanphosphonsäuren ist die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) von besonderer Bedeutung. Sie wird vorzugsweise zum Natriumsalz neutralisiert, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert.

[0051] Weitere geeignete Buildersäuren sind beispielsweise die polymeren Polycarbonsäuren, dies sind beispielsweise die Polyacrylsäure oder die Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0052] Bei den für polymere Polycarbonsäuren angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0053] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylsäuren, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund der überlegenen Löslichkeit ihrer neutralisierten Salze können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylsäuren, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0054] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarbonsäuren, 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 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0055] Weitere geeignete Buildersäuren sind Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), Hexa-methylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Propylendiamintetraessigsäure (PDPA), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS), Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (Octaquest E)

[0056] Es ist aber auch möglich, säurestabile Inhaltsstoffe mit der Aniontensidsäure zu vermischen. Hier bieten sich beispielsweise sogenannte Kleinkomponenten an, welche sonst in aufwendigen weiteren Schritten zugegeben werden müßten, also beispielsweise optische Aufheller, Farbstoffe usw., wobei im Einzelfall die Säurestabilität zu prüfen ist.

[0057] Bevorzugt werden dem Aniontensid in Säureform nichtionische Tenside zugemischt. Dieser Zusatz kann die physikalischen Eigenschaften der Aniontensidsäure-haltigen Mischung verbessern und eine spätere Einarbeitung nichtionischer Tenside in das Tensidgranulat oder das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel überflüssig machen. Die unterschiedlichen Vertreter aus der Gruppe der nichtionischen Tenside werden weiter unten beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung aus Buildersäure(n) und Aniontensidsäure(n) vor der Neutralisation weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), vorzugsweise in Mengen von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der dem Neutralisationsmittel zuzugebenden Mischung, zugegeben werden.

[0058] Es sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Buildersäure(n) in der/den Aniontensidsäure(n) suspendiert vorliegt/vorliegen und die Buildersäure(n) eine Partikelgröße unterhalb von 150 µm und insbesondere unterhalb von 100 µm, aufweisen.

[0059] Unabhängig davon, ob eine einzige Aniontensidsäure oder mehrere Aniontensidsäuren - gegebenenfalls in Mischung mit weiteren sauren oder säurestabilen Inhaltsstoffen - auf das feste Neutralisationsmittel bzw. die Mischung aus mehreren Feststoffen gegeben wird bzw. werden, ist es bevorzugt, daß die Temperatur der aufzugebenden Mischung möglichst niedrig ist. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Aniontensidsäuren bei der Zugabe zum Feststoffbett eine Temperatur von 15 bis 70°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, besonders bevorzugt von 25 bis 55°C und insbesondere von 40 bis 50°C, aufweisen. Analog ist es auch bevorzugt, daß das Feststoffbett eine möglichst niedrige Temperatur aufweist. Bevorzugt sind hier Temperaturen zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C.

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise in allen Vorrichtungen erfolgen, in denen eine Neutralisierung unter gleichzeitiger Granulierung durchgeführt werden kann. Beispiele hierfür sind Mischer und Granulatoren, insbesondere Granulatoren vom Typ Turbo dryer® (Vorrichtung der Firma Vomm, Italien).

[0061] Bei der Auswahl der geeigneten Maschinen und Verfahrensparameter für das erfindungsgemäße Verfahrens kann der Fachmann auf literaturbekannte Maschinen und Apparate sowie verfahrenstechnische Operationen zurückgreifen, wie sie beispielsweise in W. Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration", Verlag Wiley, 1991, und der dort

zitierten Literatur beschrieben sind. Die folgenden Ausführungen stellen dabei nur einen kleinen Teil der Möglichkeiten dar, die der Fachmann für die Durchführung der Neutralisationsreaktion zwischen Aniontensidsäure(n) und Natriumcarbonat hat.

[0062] Bevorzugt ist beispielsweise die Durchführung der Reaktion in einem oder mehreren Mischer(n). Wie bereits erwähnt, läßt sich die Herstellung von Mischergranulaten in einer Vielzahl üblicher Misch- und Granuliertvorrichtungen durchführen. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi® Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Einige bevorzugte Ausgestaltungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Durchführung in Mischern werden nachfolgend beschrieben.

[0063] Beispielsweise ist es möglich und bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren in einem niedertourigen Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 2 m/s bis 7 m/s durchzuführen. Alternativ kann in bevorzugten Verfahrensvarianten das Verfahren in einem hohtourigen Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten von 8 m/s bis 35 m/s durchgeführt werden.

[0064] Während die beiden vorstehend beschriebenen Verfahrensvarianten den Einsatz jeweils eines Mixers beschreiben, ist es erfindungsgemäß auch möglich, zwei Mischer miteinander zu kombinieren. So sind beispielsweise Verfahren bevorzugt, bei denen ein flüssiges Granulationshilfsmittel (im vorliegenden Fall die Aniontensidsäure(n) mit optional enthaltenen Zusatzstoffen) in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator auf ein bewegtes Feststoffbett (im erfindungsgemäßen Verfahren Natriumcarbonat mit optionalen weiteren Inhaltsstoffen) gegeben wird, wobei 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hohtourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird. Bei dieser Verfahrensvariante wird ein Granulationshilfsmittel im ersten Mischer/Granulator auf ein Feststoffbett gegeben und die Mischung vorgranuliert. Die Zusammensetzung des Granulationshilfsmittels und des im ersten Mischer vorgelegten Feststoffbetts sind dabei so gewählt, daß 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, der festen und flüssigen Bestandteile, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, sich im "Vorgranulat" befinden. Dieses "Vorgranulat" wird nun im zweiten Mischer mit weiteren Feststoffen vermischt und unter Zugabe weiterer Flüssigkomponenten zum fertigen Tensidgranulat aufgranuliert.

[0065] Die genannte Reihenfolge niedertouriger-hohtouriger Mischer kann erfindungsgemäß auch umgekehrt werden, so daß ein erfindungsgemäßes Verfahren resultiert, in dem das flüssige Granulationshilfsmittel in einem ersten, hohtourigen Mischer/Granulator auf ein bewegtes Feststoffbett gegeben wird, wobei 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, niedertourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird.

[0066] Sämtliche vorstehend beschriebenen Ausgestaltungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich dabei batchweise oder kontinuierlich durchführen. In den vorstehend beschriebenen Ausgestaltungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zum Teil hohtourige Mischer/Granulatoren eingesetzt. Es ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, daß als hohtouriger Mischer ein Mischer verwendet wird, der sowohl eine Misch- als auch eine Zerkleinerungsvorrichtung aufweist, wobei die Mischwelle bei Umlaufgeschwindigkeiten von 50 bis 150 Umdrehungen/Minute, vorzugsweise von 60 bis 80 Umdrehungen/Minute und die Welle der Zerkleinerungsvorrichtung bei Umlaufgeschwindigkeiten von 500 bis 5000 Umdrehungen/Minute, vorzugsweise von 1000 bis 3000 Umdrehungen/Minute, betrieben wird.

[0067] Bevorzugte Granulationsverfahren zur Herstellung von Mischergranulaten werden in Mischergranulatoren durchgeführt, bei denen einige Mischerteile oder der gesamte Mischer kühlbar ausgeführt sind, um gegebenenfalls die bei der Neutralisationsreaktion freiwerdende Wärme abführen zu können (insbesondere bei hohen Durchsätzen und bei Einsatz unverdünnter Rohstoffe).

[0068] Bei den vorstehend beschriebenen Granulationsverfahren kann die Mischung aus Aniontensidsäure(n) und Buildersäure(n) dem Feststoffbett durch Eingießen in einem mehr oder minder starken Strahl zugeführt werden, was aus Gründen der Reaktionsführung und der Homogenität der Verteilung von Aniontensidsäure und Buildersäure im Neutralisationsmittel weniger bevorzugt ist. Durch Versprühen bzw. Verdüsen kann die Mischung dem Feststoffbett auch in Form von Tröpfchen oder eines feinen Nebels zugeführt werden. Eine weitere Alternative besteht darin, einen sauren Schaum herzustellen, der zum Neutralisationsmittel gegeben wird (oder dem das Neutralisationsmittel zugegeben wird). Ein solches erfindungsgemäßes Verfahren ist bevorzugt und dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus Buildersäure(n) und Aniontensidsäure(n) mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und durch das gasförmige Medium aufgeschäumt und der entstehende Schaum nachfolgend auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben wird.

[0069] Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "Schaum" kennzeichnet Gebilde aus gasge-

füllten, kugel- oder polyederförmigen Zellen (Poren), welche durch flüssige, halbflüssige oder hochviskose Zellstege begrenzt werden.

[0070] Wenn die Volumenkonzentration des den Schaum bildenden Gases bei homodisperser Verteilung kleiner als 74% ist, so sind die Gasblasen wegen der oberflächenverkleinernden Wirkung der Grenzflächenspannung kugelförmig. Oberhalb der Grenze der dichtesten Kugelpackung werden die Blasen zu polyedrischen Lamellen deformiert, die von ca. 4-600 nm dünnen Häutchen begrenzt werden. Die Zellstege, verbunden über sogenannte Knotenpunkte, bilden ein zusammenhängendes Gerüst. Zwischen den Zellstegen spannen sich die Schaumlamellen (geschlossen-zelliger Schaum). Werden die Schaumlamellen zerstört oder fließen sie am Ende der Schaumbildung in die Zellstege zurück, erhält man einen offenzelligen Schaum. Schäume sind thermodynamisch instabil, da durch Verkleinerung der Oberfläche Oberflächenenergie gewonnen werden kann. Die Stabilität und damit die Existenz der erfindungsgemäßen Schäume ist somit davon abhängig, wie weit es gelingt, ihre Selbsterstörung zu verhindern.

[0071] Zur Erzeugung der Schäume wird das gasförmige Medium in die genannten Flüssigkeiten eingeblasen, oder man erreicht die Aufschäumung durch heftiges Schlagen, Schütteln, Verspritzen oder Rühren der Flüssigkeit in der betreffenden Gasatmosphäre. Aufgrund der leichteren und besser kontrollier- und durchführbaren Aufschäumung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Schaumerzeugung durch das Einblasen des gasförmigen Mediums ("Begasung") gegenüber den anderen Varianten deutlich bevorzugt. Die Begasung erfolgt dabei je nach gewünschter Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich über Lochplatten, Sinterscheiben, Siebeinsätze, Venturidüsen, Inline-Mischer, Homogenisatoren oder andere übliche Systeme.

Als gasförmiges Medium zum Aufschäumen können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Beispiele für in der Technik eingesetzte Gase sind Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Edelgasgemische wie beispielsweise Helium, Neon, Argon und deren Mischungen, Kohlendioxid usw.. Aus Kostengründen wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise mit Luft als gasförmigem Medium durchgeführt. Wenn die aufzuschäumenden Komponenten oxidationsstabil sind, kann das gasförmige Medium auch ganz oder teilweise aus Ozon bestehen, wodurch oxidativ zerstörbare Verunreinigungen oder Verfärbungen in den aufzuschäumenden tensidhaltigen fließfähigen Komponenten beseitigt oder ein Keimbefall dieser Komponenten verhindert werden können.

[0072] Die Mischung aus Aniontensidsäure(n) und Buildersäure(n) wird vorzugsweise aufgeschäumt, indem das gasförmige Medium jeweils in Mengen von mindestens 20 Vol.-%, bezogen auf die aufzuschäumende Flüssigkeitsmenge, eingesetzt wird.

[0073] Soll also beispielsweise ein Liter einer Aniontensidsäure(n)/Buildersäure(n)-Mischung aufgeschäumt werden, werden vorzugsweise mindestens 200 ml gasförmiges Medium zum Aufschäumen verwendet. In bevorzugten Verfahren liegt die Menge an gasförmigem Medium deutlich über diesem Wert, so daß Verfahren bevorzugt sind, bei denen die zur Aufschäumung eingesetzte Gasmenge das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumenden Menge der Mischung aus Buildersäure(n) und Aniontensidsäure(n) sowie gegebenenfalls weiteren optionalen Inhaltsstoffen ausmacht. Wie weiter oben bereits erwähnt, wird als gasförmiges Medium hierbei vorzugsweise Luft eingesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Gase oder Gasgemische zur Aufschäumung einzusetzen. Beispielsweise kann es bevorzugt sein, reinen Sauerstoff oder die zum Aufschäumen einzusetzende Luft über einen Ozonisator zu leiten, bevor das Gas zum Aufschäumen eingesetzt wird. Auf diese Weise kann man Gasgemische herstellen, die beispielsweise 0,1 bis 4 Gew.-% Ozon enthalten. Der Ozongehalt des Aufschäumgases führt dann zur oxidativen Zerstörung unerwünschter Bestandteile in den aufzuschäumenden Flüssigkeiten. Insbesondere bei teilweise verfärbten Aniontensidsäuren kann durch die Beimischung von Ozon eine deutliche Aufhellung erreicht werden.

[0074] Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmiges Medium Luft eingesetzt wird.

[0075] Der saure Schaum, der als Granulationshilfsmittel eingesetzt wird, läßt sich durch weitere physikalische Parameter charakterisieren. So sind beispielsweise Verfahren bevorzugt, bei denen der saure Schaum eine Dichte von maximal $0,80 \text{ gcm}^{-3}$, vorzugsweise von $0,10$ bis $0,60 \text{ gcm}^{-3}$ und insbesondere von $0,30$ bis $0,55 \text{ gcm}^{-3}$, aufweist. Es ist weiterhin bevorzugt, daß der Schaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweist. Die mittlere Porengröße errechnet sich dabei aus der Summe aller Porengrößen (Porendurchmesser), die durch die Anzahl der Poren dividiert wird und läßt sich beispielsweise durch photographische Methoden bestimmen.

[0076] Die genannten physikalischen Parameter der Temperatur, der Dichte und der mittleren Porengröße charakterisieren den sauren Schaum zum Zeitpunkt seines Entstehens. Vorzugsweise wird die Verfahrensführung allerdings so gewählt, daß der saure Schaum die genannten Kriterien auch noch bei der Zugabe in den Mischer erfüllt.

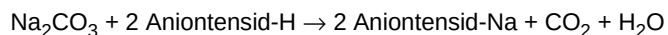
[0077] Hierbei sind Verfahrensführungen möglich, bei denen der Schaum nur eines oder zwei der genannten Kriterien bei der Zugabe in den Mischer erfüllt, bevorzugt liegen aber sowohl die Temperatur, als auch die Dichte und die Porengröße in den genannten Bereichen, wenn der Schaum in den Mischer gelangt.

[0078] Unabhängig davon, ob die saure Mischung aus Tensidsäure(n) und Buildersäure(n) als Flüssigkeit, in Form feiner Tröpfchen oder als Schaum auf das Feststoffbett gegeben wird, ist es weiterhin bevorzugt, wenn als Neutralisationsmittel für die Säuren Natriumcarbonat eingesetzt und die Reaktion so geführt wird, daß dieses zu Natriumhydro-

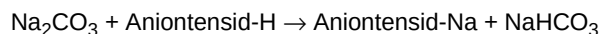
gencarbonat reagiert. Hierbei sind die Mengen an Aniontensäure(n), Buildersäure(n) und Natriumcarbonat so aufeinander abzustimmen, daß im Produkt ein bestimmtes Carbonat/Hydrogencarbonat-Verhältnis eingehalten wird.

[0079] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die festen Neutralisationsmittel Natriumcarbonat umfassen, das mindestens anteilsweise zu Natriumhydrogencarbonat reagiert; wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat in den Verfahrensendprodukten vorzugsweise 2:1 oder mehr beträgt, wobei die Bereiche von 50:1 bis 2:1, vorzugsweise von 40:1 bis 2,1:1, besonders bevorzugt von 35:1 bis 2,2:1 und insbesondere von 30:1 bis 2,25:1, besonders bevorzugt sind.

[0080] Bei dieser Verfahrensvariante wird die Reaktion zwischen Aniontensäure(n) und Natriumcarbonat so geführt, daß die Reaktion



weitgehend unterdrückt wird und an ihrer Stelle die Reaktion



eintritt. Das Natriumcarbonat wird hierbei im Überschuß eingesetzt, so daß unumgesetztes Natriumcarbonat im Produkt verbleibt, während bei der Reaktion zusätzlich Natriumhydrogencarbonat entsteht. Die Menge an Natriumcarbonat im Mittel (bezogen auf das Mittel, ohne Berücksichtigung gegebenenfalls vorhandener Hydratwassergehalte) wird zur Menge an Natriumhydrogencarbonat im Mittel (bezogen auf das Mittel, ohne Berücksichtigung gegebenenfalls vorhandener Hydratwassergehalte) in Relation gesetzt und muß bei dieser bevorzugten Variante 5:1 bis 2:1 betragen. In anderen Worten sind pro Gramm des in den Mitteln enthaltenen NaHCO_3 vorzugsweise 2 bis 5 Gramm Na_2CO_3 enthalten.

[0081] In wiederum anderen Worten bedeutet "mindestens anteilsweise", daß eine bestimmte Menge Natriumcarbonat überhaupt zu Natriumhydrogencarbonat reagieren muß (sonst wäre die Definition eines $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Verhältnisses Unsinn), andererseits aber auch, daß aus den gleichen Gründen auch unumgesetztes Natriumcarbonat im Produkt vorhanden ist. Gleichzeitig soll der Anteil an Natriumcarbonat, der zwar reagiert, aber bei der Reaktion kein Natriumhydrogencarbonat bildet, möglichst gering sein. Hier ist es bevorzugt, daß mindestens 70%, vorzugsweise mindestens 80%, besonders bevorzugt mindestens 90% und insbesondere die Gesamtmenge reagierenden Natriumcarbonats zu Natriumhydrogencarbonat umgesetzt wird. Der Anteil reagierenden Natriumcarbonats kann dabei durch stöchiometrische Berechnung über die Menge an eingesetzter Aniontensäure bestimmt werden. Alternativ kann aus der Bildung von Kohlendioxid und dessen quantitativer Bestimmung der Anteil "falsch" reagierenden Natriumcarbonats gemessen werden.

[0082] In bevorzugten Verfahren beträgt der Wassergehalt der Verfahrensendprodukte, bestimmt durch Trocknungsverlust bei 120°C, < 15 Gew.-%, vorzugsweise < 10 Gew.-%, besonders bevorzugt < 5 Gew.-% und insbesondere < 2,5 Gew.-%. Generell ist die wasserarme Verfahrensdurchführung zur Gewährleistung der gewünschten Reaktion zu Natriumhydrogencarbonat bevorzugt. Die eingesetzten Rohstoffe sollten daher soweit wie möglich trocken, getrocknet bzw. wasserarm eingesetzt werden. Bei den Aniontensäuren sind erfindungsgemäß bevorzugt möglichst hohe Konzentrationen zu wählen, solange die technische Verfahrensführung (Bewegen der Aniontensäure und Aufbringen auf das Natriumcarbonat) einwandfrei gewährleistet ist.

[0083] Eine weitere Möglichkeit, die Bildung von Natriumhydrogencarbonat zu begünstigen und die Bildung von Kohlendioxid und Wasser zu vermeiden, besteht in der Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen. Dies kann beispielsweise durch Kühlung, aber auch durch eine geeignete Verfahrensführung oder die Abstimmung der Mengen der Reaktanden erreicht werden. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Temperatur während des Verfahrens unterhalb von 100°C, vorzugsweise unterhalb von 80°C, besonders bevorzugt unterhalb von 60°C und insbesondere unterhalb von 50°C, gehalten wird.

[0084] Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanden in den Mengen zueinander eingesetzt werden, daß in den Verfahrensendprodukten das Verhältnis der Gewichtsanteile von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat 2:1 oder mehr beträgt. Vorzugsweise liegt dieses Gewichtsverhältnis innerhalb engerer Grenzen, so daß bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß das Gewichtsverhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat in den Verfahrensendprodukten 50:1 bis 2:1, vorzugsweise 40:1 bis 2,1:1, besonders bevorzugt 35:1 bis 2,2:1 und insbesondere 30:1 bis 2,25:1, beträgt. Ganz besonders bevorzugte Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die weiter oben beschriebenen erfindungsgeemäßen Mittel. In anderen Worten sind erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Gewichtsverhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat in den Verfahrensendprodukten 5:1 bis 2:1, vorzugsweise 4,5:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 4:1 bis 2,1:1, weiter bevorzugt 3,5:1 bis 2,2:1 und insbesondere 3,25:1 bis 2,25:1, beträgt.

[0085] Insbesondere sind hier erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Gehalt der Verfahrensendprodukte an Natriumhydrogencarbonat 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis

12,5 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Verfahrensendprodukte, beträgt.

[0086] Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Reaktion von Aniontensidsäuren und Buildersäuren mit festen Neutralisationsmitteln zugrunde. Im einfachsten Fall werden lediglich Aniontensidsäure, Buildersäure und Natriumcarbonat miteinander zur Reaktion gebracht. Es können aber auch weitere Stoffe in der Reaktionsmischung enthalten sein, die entweder an der Reaktion beteiligt sein können oder nicht. Diese reaktiven oder inerten Stoffe können vor der Reaktion entweder dem Natriumcarbonat oder der/den Aniontensidsäure(n) zugemischt werden; alternativ können auch beide Reaktanden weitere reaktive oder inerte Inhaltsstoffe enthalten.

[0087] Es ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dem Natriumcarbonat weitere Inhaltsstoffe, insbesondere weitere vorzugsweise feste Neutralisationsmittel und/oder Trägermaterialien, zuzumischen. Diese Mischung bildet das Feststoffbett, auf das die Aniontensidsäure(n) - gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Substanzen - aufgegeben wird/werden. So können dem Natriumcarbonat beispielsweise weitere Neutralisationsmittel zugemischt werden, wobei feste Neutralisationsmittel bevorzugt sind. Wäßrige Lösungen von Neutralisationsmitteln (insbesondere Laugen) können ebenfalls auf das Natriumcarbonat aufgebracht werden, solange die Gesamt-Wasserbilanz des Verfahrens (der Wassergehalt der Verfahrensendprodukte) nicht über die genannten Grenzen hinaus belastet wird. Bevorzugt ist daher der Einsatz wasserarmer bzw. gar - freier Rohstoffe. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die festen Neutralisationsmittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Natriumhydroxid, Natriumsesquicarbonat, Kaliumhydroxid und/oder Kaliumcarbonat umfassen.

[0088] Alternativ oder in Ergänzung zu der Zugabe weiterer fester Neutralisationsmittel können dem Natriumcarbonat auch an der Reaktion nicht teilnehmende Trägerstoffe zugesetzt werden. Diese sollten dann eine hinreichende Stabilität gegenüber den zugesetzten Säuren aufweisen, um lokale Zersetzung und damit unerwünschte Verfärbung oder anderwertige Belastung des Produkts zu vermeiden. Hier sind Verfahren bevorzugt, bei denen das Feststoffbett weitere Feststoffe aus den Gruppen der Silikate, Aluminiumsilikate, Sulfate, Citrate und/oder Phosphate enthält.

[0089] Unabhängig davon, ob eine einzige Aniontensidsäure oder mehrere Aniontensidsäuren - und eine Buildersäure bzw. mehrere Buildersäuren - auf das feste Neutralisationsmittel bzw. die Mischung aus mehreren Feststoffen gegeben wird bzw. werden, ist es bevorzugt, daß die Temperatur der aufzugebenden Mischung möglichst niedrig ist. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Aniontensidsäuren bei der Zugabe zum Feststoffbett eine Temperatur von 15 bis 70°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, besonders bevorzugt von 25 bis 55°C und insbesondere von 40 bis 50°C, aufweisen. Analog ist es auch bevorzugt, daß das Feststoffbett eine möglichst niedrige Temperatur aufweist. Bevorzugt sind hier Temperaturen zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C. Insgesamt sind Verfahren bevorzugt, bei denen die Temperatur während des Verfahrens unterhalb von 100°C, vorzugsweise unterhalb von 80°C, besonders bevorzugt unterhalb von 60°C und insbesondere unterhalb von 50°C, gehalten wird.

[0090] In Bezug auf die Mengen an Neutralisationsmittel bzw. die Mengenverhältnisse Säuren/Neutralisationsmittel sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Gehalt der Verfahrensendprodukte an Natriumhydrogencarbonat 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Verfahrensendprodukte, beträgt.

[0091] Wie bereits erwähnt, kann das erfindungsgemäße Verfahren in allen Vorrichtungen erfolgen, in denen eine Neutralisierung unter gleichzeitiger Granulierung durchgeführt werden kann. Beispiele hierfür sind Mischer und Granulatoren, insbesondere Granulatoren vom Typ Turbo dryer® (Vorrichtung der Firma Vomm, Italien).

[0092] Bei der Auswahl der geeigneten Maschinen und Verfahrensparameter für das erfindungsgemäße Verfahren kann der Fachmann auf literaturbekannte Maschinen und Apparate sowie verfahrenstechnische Operationen zurückgreifen, wie sie beispielsweise in W. Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration", Verlag Wiley, 1991, und der dort zitierten Literatur beschrieben sind. Die folgenden Ausführungen stellen dabei nur einen kleinen Teil der Möglichkeiten dar, die der Fachmann für die Durchführung der Neutralisationsreaktion zwischen Aniontensidsäure(n) und Natriumcarbonat hat.

[0093] Alternativ zum Einsatz von Mischergranulatoren kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in einer Wirbelschicht durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung dabei vor, daß das erfindungsgemäße Verfahren in einer batchweise oder kontinuierlich laufenden Wirbelschicht durchgeführt wird. Es ist insbesondere bevorzugt, das Verfahren kontinuierlich in der Wirbelschicht durchzuführen. Dabei können die flüssigen Aniontenside in ihrer Säureform bzw. die verschiedenen Flüssigkomponenten gleichzeitig oder nacheinander über eine, beispielsweise über eine Düse mit mehreren Öffnungen, oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Die Düse bzw. die Düsen und die Sprühdüse der zu versprühenden Produkte können beliebig angeordnet sein. Die festen Träger, welche das Neutralisationsmittel und gegebenenfalls weitere Feststoffe darstellen, können über eine oder mehrere Leitungen gleichzeitig (kontinuierliches Verfahren) oder nacheinander (batch-Verfahren), vorzugsweise pneumatisch über Blasleitungen, eingestäubt werden, wobei das Neutralisationsmittel im batch-Verfahren als erster Feststoff eingestäubt wird.

[0094] Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4

und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m, besitzen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die eine Bodenplatte mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte wird vorzugsweise eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland) eingesetzt. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s, beispielsweise bis 3,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die einströmende Luft aus der vorzugsweise unbeheizten Sichterluft und der vorzugsweise nur leicht oder gar nicht beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 10 und 70°C, vorzugsweise zwischen 15 und 60°C, besonders bevorzugt zwischen 18 und 50°C. Besonders vorteilhaft sind dabei Temperaturen zwischen 20 und 40°C. Die Wirbelluft kühlt sich im allgemeinen durch Wärmeverluste und gegebenenfalls durch die Verdampfungswärme der Bestandteile ab. Dieser Wärmeverlust kann jedoch durch die Neutralisationswärme im erfindungsgemäßen Verfahren ausgeglichen oder gar überstiegen werden. Dabei ist es sogar möglich, daß die Luftaustrittstemperatur die Temperatur der Wirbelluft ca. 5 cm oberhalb der Bodenplatte übersteigt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte 30 bis 100°C, vorzugsweise 35 bis 80°C und insbesondere 40 bis 70°C. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 20 und 100°C, insbesondere unterhalb 70°C und mit besonderem Vorteil zwischen 25 und 50°C. Bei dem bevorzugt durchgeführten Verfahren in der Wirbelschicht ist es notwendig, daß zu Beginn des Verfahrens eine Startmasse vorhanden ist, die als anfänglicher Träger für die eingesprützten Aniontenside in ihrer Säureform dient. Als Startmasse eignen sich neben dem Neutralisationsmittel Natriumcarbonat beispielsweise auch Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere solche, die auch als Feststoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können und die eine Korngrößenverteilung aufweisen, welche in etwa der Korngrößenverteilung der fertigen Granulate entspricht. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, als Startmasse Natriumcarbonat einzusetzen.

[0095] Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das Verfahren in einer Wirbelschicht durchgeführt wird und die Zulufttemperatur 10 bis 70°C, vorzugsweise 15 bis 60°C, besonders bevorzugt 18 bis 50°C und insbesondere 20 bis 40°C, beträgt.

[0096] Alternativ lassen sich Mischergranulation und Wirbelschichtverfahren auch miteinander kombinieren. So können die Reaktanden in einem Mischer miteinander zur Reaktion gebracht werden und das entstandene Neutralisat zur Durchführung einer "Nachreifung" einer Wirbelschichtapparatur zugeführt werden. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Verfahren in einem Mischer durchgeführt wird, und eine Nachreifung des Produktes im Anschluß in einer Wirbelschicht mit einer Zulufttemperatur von 10 bis 70°C, vorzugsweise von 15 bis 60°C, besonders bevorzugt von 18 bis 50°C und insbesondere von 20 bis 40°C, erfolgt.

[0097] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulate weisen in bevorzugten Verfahren ein Schüttgewicht von 300 bis 1000 g/l, vorzugsweise von 350 bis 800 g/l, besonders bevorzugt von 400 bis 700 g/l und insbesondere von 400 bis 500 g/l, auf und sind staubfrei, d.h. sie enthalten insbesondere keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm. Ansonsten entspricht die Korngrößenverteilung der Granulate der üblichen Korngrößenverteilung eines Wasch- und Reinigungsmittels des Standes der Technik. Insbesondere besitzen die Granulate eine Korngrößenverteilung, bei der maximal 5 Gew.-%, mit besonderem Vorteil maximal 3 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 0,1 mm, insbesondere unterhalb 0,2 mm aufweisen. Die Korngrößenverteilung ist dabei durch die Düsenpositionierung in der Wirbelschichtanlage einflußbar. Die Granulate zeichnen sich durch ihre Hellfarbigkeit und durch ihre Rieselfähigkeit aus. Dabei ist eine weitere Maßnahme zur Verhinderung des Verklebens der erfindungsgemäß hergestellten Granulate nicht erforderlich. Falls gewünscht, kann jedoch ein Verfahrensschritt nachgeschaltet werden, wobei die Granulate zwecks weiterer Erhöhung des Schüttgewichts in bekannter Weise mit feinteiligen Materialien, beispielsweise mit Zeolith NaA, Soda, abgedudert werden. Diese Abpudrung kann beispielsweise während eines Verrundungsschrittes durchgeführt werden. Bevorzugte Granulate besitzen jedoch schon eine derart regelmäßige, insbesondere angenähert kugelförmige Struktur, daß ein Verrundungsschritt in der Regel nicht notwendig und daher auch nicht bevorzugt ist.

[0098] Die Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens können Wasch- oder Reinigungsmitteln direkt zugegeben werden, sie können für bestimmte Anwendungen auch direkt als Wasch- oder Reinigungsmittel verpackt und in den Handel gebracht werden.

[0099] Neben der Abmischung zu weiteren Bestandteilen wie Bleichmitteln, Bleichaktivatoren usw. können die Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens aber auch als Basis für weitere veredelte Compounds dienen. So ist es insbesondere möglich und bevorzugt, daß die Verfahrensendprodukte des Neutralisationsverfahrens - gegebenenfalls nach Abmischung mit weiteren Feststoffen - unter Zugabe flüssiger Aktivsubstanzen aufgranuliert werden.

[0100] Diese Granulation kann wiederum in den unterschiedlichsten Apparaten erfolgen, wobei für diesen Nachbehandlungsschritt Mischergranulatoren bevorzugt sind. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die

Zugabe flüssiger Aktivsubstanzen kurz vor oder während der Nachreifung erfolgt. Dies kann in einem Mischer mit bevorzugt kurzen Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Sekunden oder auch in einer Wirbelschicht erfolgen. Eine vorherige vollständige Neutralisation wird bevorzugt, ist aber nicht zwingend erforderlich.

[0101] Als flüssige Aktivsubstanzen für die nachträgliche Aufgranulierung der Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens können die dem Fachmann geläufigen Granulierflüssigkeiten, also insbesondere Wasser oder wäßrige Lösungen von Salzen, Wasserglas, Alkylpolyglykosiden, Kohlenhydraten (Mono-, Oligo- und Polysacchariden), synthetischen Polymeren (PEG, PVAL, Polycarboxylate), BioPolymeren usw. dienen. Möglich sind auch Mischungen von Niotensiden mit Wasser, Silikonöl und Wasser, Übersättigte Lösungsmittel oder Tensid/Luft-Gemische. Als was-serarme oder -freie Granulationsflüssigkeiten finden beispielsweise Seifen, Niotensid/Polymerlösungen, Niotensid/Pig-mente-Mischungen, Schmelzen, ein-, zwei-, dreiwertige Alkohole, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, feststoffhaltige Schmel-zen, wasserfrei gequollene Polymere (wasserhaltige org. Lösungsmittel mit gequollenem Polymer) oder gashaltige Schmelzen Verwendung.

[0102] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen als flüssige Aktivsubstanzen wäßrige Lö-sungen von Silikaten und/oder Polymeren, vorzugsweise wäßrige Lösungen von Wassergläsern und/oder (Meth-)Acryl-säure-Polymeren und/oder -copolymeren, eingesetzt werden.

[0103] Diese Stoffe werden weiter unten ausführlich beschrieben. Im Anschluß an die vorstehend beschriebene Gra-nulation als Nachbehandlung der Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Granulate getrocknet und/oder mit weiteren Stoffen beaufschlagt werden. Hier sind insbesondere Verfahrensvarianten bevorzugt, bei denen die Verfahrensendprodukte des Granulationsverfahrens in einer Wirbelschicht aufagglomeriert und gegebe-nfalls getrocknet werden.

[0104] Die so nachbehandelten Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen eine hohe Ab-sorptionsfähigkeit für flüssige Substanzen, insbesondere für nichtionische Tenside auf, ohne dabei ihre hervorragende Löslichkeit einzubüßen. Eine weiter bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht daher vor, daß die aus der Wirbelschicht ausgetragenen Granulate mit weiteren Substanzen, insbesondere nichtionischen Tensiden, be-aufschlagt werden.

[0105] Als nichtionische Tenside werden dabei vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbeson-dere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Ins-besondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-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 rangeethoxylates, NRE). Zu-sätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0106] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methyl-verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0107] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

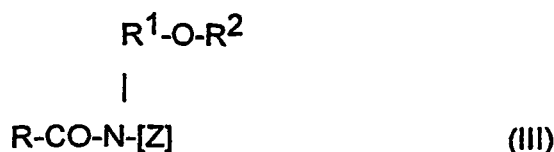
[0108] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0109] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 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.

[0110] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



[0111] in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0112] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0113] In Abhängigkeit vom späteren Verwendungszweck der erfindungsgemäß hergestellten Tensidgranulate können unterschiedliche Niotenside aufgebracht werden. Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäß hergestellten Mittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte erfindungsgemäß hergestellte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

[0114] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0115] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0116] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0117] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradketigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

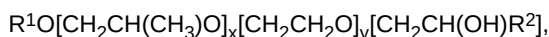
[0118] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäß hergestellte Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e),

das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₈₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

[0119] Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Nachbehandlungsschritt sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

[0120] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0121] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich. Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes nachbehandeltes Verfahrensendprodukt enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

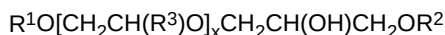
[0122] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R³ sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0123] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R³ ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R³ = H) oder Propylenoxid- (R³ = CH₃) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0124] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

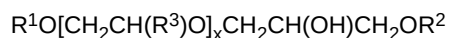


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R¹, R² und R³ wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R¹ und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0125] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäß hergestellte und nachbehandelte Mittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



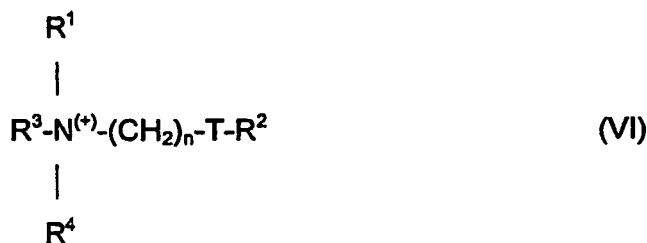
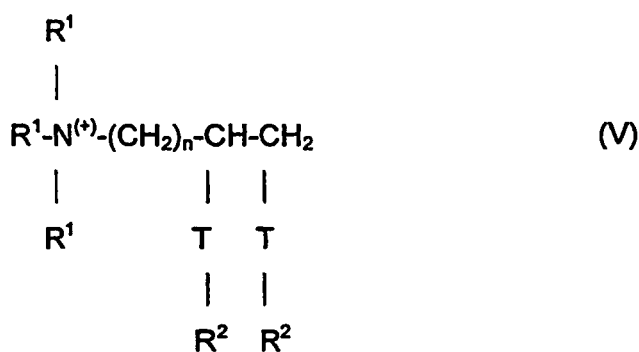
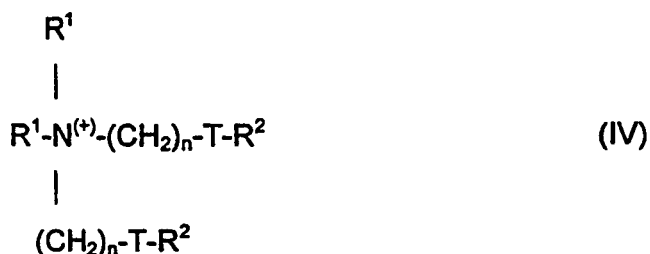
enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0126] In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten und gegebenenfalls nachbehandelten Mittel können somit als Tensidkomponente auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0127] Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäß hergestellten und gegebenenfalls nachbehandelten Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln IV, V oder VI enthalten:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0128] Die erfindungsgemäß hergestellten Aniontensidgranulate können - wie vorstehend beschrieben - direkt zu Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden, indem weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln zugemischt werden. Sie können aber auch als Trägerbasis für flüssige oder pastöse Substanzen, insbesondere nichtionische Tenside dienen und sind dann Aniontensid/Niotensid-Mischcompounds, welche ebenfalls zu Wasch- oder Reinigungsmitteln aufgemischt werden können.

[0129] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Wasch- oder Reinigungsmittel, die ein Verfahrensendprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten.

[0130] Unabhängig davon, ob der vorstehend beschriebene Nachbehandlungs- und Beaufschlagungsschritt an den erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensendprodukten durchgeführt wird oder nicht, enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, welche diese Verfahrensendprodukte enthalten, üblicherweise weitere Substanzen aus den Gruppen der Builder, Cobuilder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, soil-release-Polymere usw.. Diese Stoffe werden nachstehend der Vollständigkeit halber beschrieben.

[0131] Gerüststoffe werden in Wasch- oder Reinigungsmitteln vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung bevorzugt in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches auch die Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält, zugegen sind, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Natrium- und Kaliumsilikate. Für Wasch- oder Reinigungsmittel werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und silikatische Builder aus der Klasse der Alkalidisilikate eingesetzt. Generell sind bei den Alkalimetallsalzen die Kaliumsalze den Natriumsalzen vorzuziehen, da sie oftmals eine höherer Wasserlöslichkeit besitzen. Bevorzugte wasserlösliche Gerüststoffe sind beispielsweise Trikaliumcitrat, Kaliumcarbonat und die Kaliwassergläser.

[0132] Wasch- oder Reinigungsmittel können als Gerüststoffe Phosphate enthalten, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

[0133] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (HPO_3), und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0134] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Maddrelisches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

[0135] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $Na_4P_2O_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0136] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kalium-Phosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0137] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815-1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter

Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1 %igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0138] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrelisches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0139] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{-Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metallverbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung.

[0140] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe, vorzugsweise Citrate und/oder Phosphate, bevorzugt Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

[0141] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt der Gehalt der Mittel an wasserlöslichen Gerüststoffen innerhalb engerer Grenzen. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, die den oder die wasserlöslichen Gerüststoff(e) in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0142] Mit besonderem Vorzug können die erfindungsgemäßen Mittel als wasserenthärtende Substanzen kondensierte Phosphate enthalten. Diese Stoffe bilden eine Gruppe von - aufgrund ihrer Herstellung auch Schmelz- oder Glühphosphate genannten - Phosphaten, die sich von sauren Salzen der Orthophosphorsäure (Phosphorsäuren) durch Kondensation ableiten lassen. Die kondensierten Phosphate lassen sich in die Metaphosphate $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_n]$ und Polyphosphate ($\text{M}^1_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ bzw. $\text{M}^1_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) einteilen.

[0143] Der Begriff "Metaphosphate" war ursprünglich die allgemeine Bezeichnung für kondensierte Phosphate der Zusammensetzung $\text{M}_n[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$ (M = einwertiges Metall), ist heute aber meist eingegrenzt auf Salze mit ringförmigen Cyclo(poly)phosphat-Anionen. Bei $n = 3, 4, 5, 6$ usw. spricht man von Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-Metaphosphaten. usw. Nach der systematischen Nomenklatur der Isopolyanionen wird z. B. das Anion mit $n = 3$ als cyclo-Triphosphat bezeichnet.

[0144] Metaphosphate erhält man als Begleitstoffe des - fälschlicherweise als Natriumhexametaphosphat bezeichneten - Grahamschen Salzes durch Schmelzen von NaH_2PO_4 auf Temperaturen über 620°C , wobei intermediär auch sogenanntes Maddrelisches Salz entsteht. Dieses und Kurrolsches Salz sind lineare Polyphosphate, die man heute meist nicht zu den Metaphosphaten zählt, die aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls mit Vorzug als wasserenthärtende Substanzen einsetzbar sind.

[0145] Das kristalline, wasserunlösliche Maddrelische Salz, $(\text{NaPO}_3)_x$ mit $x > 1000$, das bei $200\text{-}300^\circ\text{C}$ aus NaH_2PO_4 erhalten werden kann, geht bei ca. 600°C in das cyclische Metaphosphat $[\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3]$ über, das bei 620°C schmilzt. Die abgeschreckte, glasige Schmelze ist je nach Reaktionsbedingungen das wasserlösliche Grahamsche Salz, $(\text{NaPO}_3)_{40\text{-}50}$, oder ein glasiges kondensiertes Phosphat der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{15\text{-}20}$, das als Calgon bekannt ist. Für beide Produkte ist noch immer die irreführende Bezeichnung Hexametaphosphate in Gebrauch. Das sogenannte Kurrolsches Salz, $(\text{NaPO}_3)_n$ mit $n \gg 5000$, entsteht ebenfalls aus der 600°C heißen Schmelze des Maddrelischen Salzes, wenn diese für kurze Zeit bei ca. 500°C belassen wird. Es bildet hochpolymere wasserlösliche Fasern.

[0146] Als besonders bevorzugte wasserenthärtende Substanzen aus den vorstehend genannten Klassen der kondensierten Phosphate haben sich die "Hexametaphosphate" Budit® H6 bzw. H8 der Fa. Budenheim erwiesen.

[0147] Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe usw. bevorzugte Inhaltsstoffe. Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei Mittel bevorzugt sind, die neben den Endprodukten des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

[0148] Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt

sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorlie-

5 genden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

[0149] Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinations-

stelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte

10 Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

[0150] Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

20 **[0151]** Komplexbierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonylund Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie

25 Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

[0152] Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- 30 (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
 (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
 (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
 (iv) Aminophosphonsäuren,
 35 (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
 (vi) Cyclodextrine

[0153] in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

40 **[0154]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- 45 a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
 b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin,
 50 N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
 c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
 55 d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylen-triaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
 e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
 f) Cyclodextrine.

[0155] Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren - auch Monocarbonsäuren - verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natrium-

salze, bevorzugt.

[0156] Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein könne, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

[0157] Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den Mitteln, die die erfindungsgemäßen Verfahrensendprodukte enthalten, insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0158] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen.

[0159] Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 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.

[0160] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0161] Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0162] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0163] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0164] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, 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 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0165] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0166] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0167] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben CobuilderEigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0168] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Poly-

olcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0169] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0170] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0171] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0172] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0173] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0174] Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

[0175] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, e-Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxy-carbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-amino-percapronsäure) können eingesetzt werden.

[0176] Als Bleichmittel in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantionverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0177] Bleichaktivatoren unterstützen die Wirkung der Bleichmittel. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen,

die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylen-
diamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexa-
hydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

[0178] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-
säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte
Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten
C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-
diamine, insbesondere Tetraacethylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dio-
xohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, ins-
besondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxy-
benzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige
Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Ace-
tonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen
(SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose
und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylier-
te Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden eben-
falls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0179] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichka-
talsatoren in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende
Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe
oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit Nhaltigen Tripod-Liganden sowie
Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0180] Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere
Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate,
insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-
Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.%, besonders 2 bis
8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/
oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders
bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride
des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.
%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.%, jeweils
bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0181] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der
Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glyko-
sylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von An-
schmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen
eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus liche-*
niformis, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten
Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere
Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus
Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und
Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere
jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von beson-
derem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen
oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere
alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

[0182] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige
Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa
0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.%, jeweils bezogen auf fertig konfektioniertes Wasch- oder Rei-
nigungsmittel, betragen.

[0183] Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln zugesetzt werden, um
den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein
visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duft-
stoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde,
Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B.
Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phe-

nylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangeschalenöl und Sandelholzöl.

[0184] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0185] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0186] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschuttmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschuttmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt (ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0187] Erfindungsgemäße Waschmittel 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-sulfo-tyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-tyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-tyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0188] Die Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens können nicht nur teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln zugemischt werden, sondern können auch in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten Verwendung finden. Überraschenderweise verbessert sich die Löslichkeit solcher Tabletten durch den Einsatz der Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vergleich zu gleich harten und identisch zusammengesetzten Tabletten, welche keine Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhalten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Waschmitteln, insbesondere von Waschmitteltabletten.

[0189] Die Herstellung solcher Tabletten unter Einsatz der erfindungsgemäßen Verfahrensendprodukte wird nachfolgend beschrieben.

[0190] Die Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Formkörper geschieht durch Anwendung von Druck auf ein zu verpressendes Gemisch, das sich im Hohlraum einer Presse befindet. Im einfachsten Fall der Formkörperherstellung, die nachfolgend vereinfacht Tablettierung genannt wird, wird die zu tablettierende Mischung direkt, d.h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine

ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute Fließeigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrice keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Diese drei Voraussetzungen sind bei vielen Substanzgemischen nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so daß die Direkttablettierung insbesondere bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten nicht oft angewendet wird. Der übliche Weg zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten geht daher von pulverförmigen Komponenten ("Primärteilchen") aus, die durch geeignete Verfahren zu Sekundärpartikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomeriert bzw. granuliert werden. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann mit einzelnen pulverförmigen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung heißt dies, daß die Verfahrensendprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens mit weiteren Inhaltsstoffen, die ebenfalls in granularer Form vorliegen können, zu einem Vorgemisch aufgearbeitet werden.

[0191] Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepulvert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepulvert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

[0192] Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

[0193] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die aus einem teilchenförmigen Vorgemisch bestehen, das granulare Komponenten und nachträglich zugemischte pulverförmige Stoffe enthält, wobei die bzw. eine der nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb $100\mu\text{m}$, vorzugsweise unterhalb $10\mu\text{m}$ und insbesondere unterhalb $5\mu\text{m}$ ist und mindestens 0,2 Gew.%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

[0194] Neben den Endprodukten des erfindungsgemäßen Verfahrens können die zu verpressenden Vorgemische zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schaum-inhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten. Diese Stoffe wurden vorstehend beschrieben.

[0195] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrice zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

[0196] Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrice eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrice herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

[0197] Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach-oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der

Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

[0198] Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrizen auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrizen erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

[0199] Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

[0200] Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

[0201] Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

[0202] Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden.

Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

[0203] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg,

Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

[0204] Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

[0205] Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

[0206] Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0207] Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

[0208] Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kannten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

[0209] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

[0210] Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

[0211] Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

[0212] Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung builderhaltiger Tensidgranulate durch Neutralisation von Mischungen von Aniontensidsäuren und Buildersäuren mit festen Neutralisationsmitteln, bei dem die genannten Säuren mit dem/den festen Neutralisationsmittel(n) kontaktiert wird/werden, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von Buildersäure(n) zu Aniontensidsäure(n) in der zu neutralisierenden Säurenmischung 1:500 bis 50:1 beträgt und die Buildersäure(n) in der/den Aniontensidsäure(n) suspendiert vorliegt/vorliegen und die Buildersäure(n) eine Partikelgröße unterhalb von 200 μm aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von Buildersäure(n) zu Aniontensidsäure(n) in der zu neutralisierenden Säuremischung 1:400 bis 1:10, vorzugsweise 1:250 bis 1:15, besonders bevorzugt 1:100 bis 1:20 und insbesondere 1:75 bis 1:25, beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Aniontensid in Säureform ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbesten und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, und Gemische dieser Säuren eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Aniontensid in Säureform C_{8-18} -, vorzugsweise C_{9-18} -Alkylbenzolsulfonsäuren eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Buildersäuren ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Gluconsäure und/oder Nitrilotriessigsäure, Asparaginsäure, Ethylendiamin-Tetraessigsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure und/oder den Gruppen der Polyasparaginsäuren, Polyacryl- und -methacrylsäuren sowie deren Copolymeren eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Mischung aus Buildersäure(n) und Aniontensidsäure(n) vor der Neutralisation weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, vorzugsweise nichtlonische(s) Tensid(e), vorzugsweise in Mengen von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, Jeweils bezogen auf das Gewicht der dem Neutralisationsmittel zuzugebenden Mischung, zugegeben werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Buildersäure(n) in der/den Aniontensidsäure(n) suspendiert vorliegt/vorliegen und die Buildersäure(n) eine Partikelgröße unterhalb von 150 μm und insbesondere unterhalb von 100 μm , aufweisen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung aus Buildersäure(n) und Aniontensidsäure(n) mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und durch das gasförmige Medium ausgeschäumt und der entstehende Schaum nachfolgend auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zur Aufschäumung eingesetzte Gasmenge das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumenden Menge der Mischung aus Buildersäure(n) und Aniontensidsäure(n) sowie gegebenenfalls weiteren optionalen Inhaltsstoffen ausmacht.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** als gasförmiges Medium Luft

eingesetzt wird.

- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche B bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der tensidhaltige Schaum eine Dichte unterhalb von $0,80 \text{ gcm}^{-3}$, vorzugsweise von $0,10$ bis $0,60 \text{ gcm}^{-3}$ und insbesondere von $0,30$ bis $0,55 \text{ gcm}^{-3}$, aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der tensidhaltige Schaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm , vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm , aufweist.
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die festen Neutralisationsmittel Natriumcarbonat umfassen, das mindestens anteilsweise zu Natriumhydrogencarbonat reagiert; wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat in den Verfahrensendprodukten vorzugsweise 2:1 oder mehr beträgt, wobei die Bereiche von 50:1 bis 2:1, vorzugsweise von 40:1 bis 2.1:1, besonders bevorzugt von 35:1 bis 2,2:1 und insbesondere von 30:1 bis 2,25:1, besonders bevorzugt sind.
- 15 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das die festen Neutralisationsmittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Natriumhydroxid, Natriumsesquicarbonat, Kaliumhydroxid und/oder Kaliumcarbonat umfassen.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Feststoffbett weitere Feststoffe aus den Gruppen der Silikate, Aluminiumsilikate, Sulfate, Citrate und/oder Phosphate enthält.
- 25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt der Verfahrensendprodukte an Natriumhydrogencarbonat $0,5$ bis 40 Gew.-% , vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% , besonders bevorzugt 5 bis 25 Ges.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% , jeweils bezogen auf das Gewicht der Verfahrensendprodukte, beträgt.
- 30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur während des Verfahrens unterhalb von 100°C , vorzugsweise unterhalb von 80°C , besonders bevorzugt unterhalb von 60°C und insbesondere unterhalb von 50°C , gehalten wird.
- 35 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung aus Aniontensidsäure (n) und Buildersäure(n) bei der Zugabe zum Feststoffbett eine Temperatur von 15 bis 70°C , vorzugsweise von 20 bis 60°C , besonders bevorzugt von 25 bis 55°C und insbesondere von 40 bis 50°C , aufweist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verfahren in einer Wirbeischicht durchgeführt wird und die Zulufttemperatur 10 bis 180°C , vorzugsweise 20 bis 120°C , besonders bevorzugt 20 bis 80°C und insbesondere 20 bis 40°C , beträgt.
- 40 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verfahren in einem Mischer durchgeführt wird, und eine Nachreifung des Produktes im Anschluß in einer Wirbelschicht mit einer Zulufttemperatur von 10 bis 180°C , vorzugsweise von 20 bis 120°C , besonders bevorzugt von 20 bis 80°C und insbesondere von 20 bis 40°C , erfolgt.
- 45 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schüttgewicht der Verfahrensendprodukte 300 bis 1000 g/l , vorzugsweise 350 bis 800 g/l , besonders bevorzugt 400 bis 700 g/l und insbesondere 400 bis 550 g/l , beträgt.

50 Claims

- 55 1. A method for the production of surfactant granulates containing builders by neutralizing mixtures of anionic surfactant acids and builder acids with solid neutralizing agents, in which said acids is/are contacted with the solid neutralizing agent(s), **characterized in that** the weight ratio of builder acid(s) to anionic surfactant acid(s) in the acid mixture to be neutralized is 1:500 to 50:1 and that the builder acid(s) is/are suspended in the anionic surfactant acid(s), and the builder acid(s) have a particle size below $200 \mu\text{m}$.
2. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the weight ratio of builder acid(s) to anionic surfactant

acid(s) in the acid mixture to be neutralized is 1:400 to 1:10, preferably 1:250 to 1:15, particularly preferably 1:100 to 1:20 and in particular 1:75 to 1:25.

3. The method as claimed in either of claims 1 and 2, **characterized in that** one or more substances from the group of carboxylic acids, of sulfuric half-esters and of sulfonic acids, preferably from the group of fatty acids, of fatty alkylsulfuric acids and of alkylarylsulfonic acids, and mixtures of said acids, are used as anionic surfactant in acid form.
4. The method as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** C₈₋₁₆-, preferably C₉₋₁₃-alkylbenzenesulfonic acids are used as anionic surfactant in acid form.
5. The method as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** the builder acids used are one or more substances from the group consisting of citric acid, tartaric acid, succinic acid, malonic acid, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, oxalic acid, gluconic acid and/or nitrilotriacetic acid, aspartic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, aminotrimethylenephosphonic acid, hydroxyethanediphosphonic acid and/or the groups of polyaspartic acids, polyacrylic and polymethacrylic acids, and copolymers thereof.
6. The method as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** further ingredients of detergents or cleaners, preferably nonionic surfactant(s), preferably in amounts of from 5 to 90% by weight, particularly preferably from 25 to 80% by weight and in particular from 30 to 70% by weight, in each case based on the weight of the mixture to be added to the neutralizing agent are added to the mixture of builder acid(s) and anionic surfactant acid(s).
7. The method as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** the builder acid(s) is/are suspended in the anionic surfactant acid(s), and the builder acid(s) have a particle size below 150 μm and in particular below 100 μm .
8. The method as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that** the mixture of builder acid (s) and anionic surfactant acid(s) is supplied with a gaseous medium and foamed by the gaseous medium and the resulting foam is then added to a solid bed initially introduced into a mixer.
9. The method as claimed in claim 8, **characterized in that** the amount of gas used for the foaming is one to three hundred times, preferably five to two hundred times and in particular ten to one hundred times the volume of the amount of mixture of builder acid(s) and anionic surfactant acid(s) to be foamed, and, where appropriate, further optional ingredients.
10. The method as claimed in either of claims 8 and 9, **characterized in that** the gaseous medium used is air.
11. The method as claimed in any of claims 8 to 10, **characterized in that** the surfactant-containing foam has a density below 0.80 gcm⁻³, preferably of from 0.10 to 0.60 gcm⁻³ and in particular from 0.30 to 0.55 gcm⁻³.
12. The method as claimed in any of claims 8 to 11, **characterized in that** the surfactant-containing foam has average pore sizes below 10 mm, preferably below 5 mm and in particular below 2 mm.
13. The method as claimed in any of claims 1 to 12, **characterized in that** the solid neutralizing agents include sodium carbonate which reacts at least proportionally to give sodium hydrogencarbonate; where the ratio of the weight fractions of sodium carbonate to sodium hydrogencarbonate in the method end products is preferably 2:1 or more, where the ranges from 50:1 to 2:1, preferably from 40:1 to 2.1:1, particularly preferably from 35:1 to 2.2:1 and in particular from 30:1 to 2.25:1 are particularly preferred.
14. The method as claimed in any of claims 1 to 13, **characterized in that** the solid neutralizing agents additionally comprise one or more substances from the group consisting of sodium hydroxide, sodium sesquicarbonate, potassium hydroxide and/or potassium carbonate.
15. The method as claimed in any of claims 1 to 14, **characterized in that** the solid bed comprises further solids from the groups of silicates, aluminum silicates, sulfates, citrates and/or phosphates.
16. The method as claimed in any of claims 1 to 15, **characterized in that** the content of sodium hydrogencarbonate in the method end products is 0.5 to 40% by weight, preferably 3 to 30% by weight, particularly preferably 5 to 25% by weight and in particular 10 to 20% by weight, in each case based on the weight of the method end products.

17. The method as claimed in one of claims 1 to 16, **characterized in that** the temperature during the method is maintained below 100°C, preferably below 80°C, particularly preferably below 60°C and in particular below 50°C.
18. The method as claimed in any of claims 1 to 17, **characterized in that** the mixture of anionic surfactant acid(s) and builder acid(s) has a temperature of from 15 to 70°C, preferably from 20 to 60°C, particularly preferably from 25 to 55 °C and in particular from 40 to 50°C when added to the solid bed.
19. The method as claimed in any of claims 1 to 18, **characterized in that** the process is carried out in a fluidized bed and the incoming air temperature is 10 to 180°C, preferably 20 to 120°C, particularly preferably 20 to 80°C and in particular 20 to 40°C.
20. The method as claimed in any of claims 1 to 18, **characterized in that** the process is carried out in a mixer, and an after-ripening of the product then takes place in a fluidized bed with an incoming air temperature of from 10 to 180°C, preferably from 20 to 120°C, particularly preferably from 20 to 80°C and in particular from 20 to 40°C.
21. The method as claimed in any of claims 1 to 20, **characterized in that** the bulk density of the method end products is 300 to 1000 g/l, preferably 350 to 800 g/l, particularly preferably 400 to 700 g/l and in particular 400 to 550 g/l.

Revendications

1. Procédé pour préparer des granulés tensio-actifs contenant des builders par neutralisation de mélanges d'acides tensio-actifs anioniques et d'acide de builders avec des agents de neutralisation solides, dans lequel les acides cités sont mis en contact avec le ou les agents de neutralisation solides, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral du ou des acides de builders à l'acide ou aux acides tensio-actifs anioniques est de 1:500 à 50:1 dans le mélange acide à neutraliser, et le ou les acides de builders existent à l'état suspendu dans le ou les acides tensio-actifs anioniques et le ou les acides de builders présentent une taille de particule inférieure à 200 µm.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral du ou des acides de builders à l'acide ou aux acides tensio-actifs anioniques est de 1:400 à 1:10, de préférence de 1:50 à 1:15, de manière particulièrement préférée de 1:100 à 1:20, et en particulier de 1:75 à 1:25, dans le mélange acide à neutraliser.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, en tant que tensio-actifs anioniques sous forme acide, une ou plusieurs substances issues du groupe des acides carboxyliques, des demi-esters sulfuriques et des acides sulfoniques, de préférence issues du groupe des acides gras, des acides sulfuriques d'alkyle gras et des acides alkylarylsulfoniques et des mélanges de ces acides sont mis en oeuvre.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, en tant que tensio-actifs anioniques sous forme acide, des acides (alkyle en C₈ à C₁₆)benzène-sulfoniques, de préférence des acides (alkyle en C₉ à C₁₃)benzène-sulfoniques sont mis en oeuvre.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, en tant qu'acides de builders, une ou plusieurs substances issues du groupe formé par l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide malonique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, et/ou l'acide nitrilo-triacétique, l'acide aspartique, l'acide éthylènediamine-tétraacétique, l'acide aminotriméthylène-phosphonique, l'acide hydroxyéthane-diphosphonique et/ou issues des groupes formés par les poly(acide aspartique)s, les poly(acide acrylique)s et poly(acide méthacrylique)s, ainsi que leurs copolymères, sont mis en oeuvre.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**au mélange d'acide(s) de builders et d'acide(s) tensio-actif(s) anionique(s) avant la neutralisation, sont ajoutés d'autres ingrédients d'agents de lavage ou de nettoyage, de préférence un ou des tensio-actifs non ioniques, de préférence en des quantités de 5 à 90% en poids, de manière particulièrement préférée de 25 à 80% en poids, et en particulier de 30 à 70% en poids, à chaque fois par rapport au poids du mélange à ajouter à l'agent de neutralisation.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le ou les acides de builders existent dans le ou les acides tensio-actifs anioniques en suspension et le ou les acides de builders présentent une taille de particule inférieure à 150 µm et en particulier inférieure à 100 µm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'un** milieu gazeux est injecté dans le mélange du ou des acides de builders et du ou des acides tensio-actifs anioniques, celui-ci est moussé par le milieu gazeux et la mousse qui se forme est versée ensuite sur un lit de matière solide placé dans un mélangeur.
- 5 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la quantité de gaz mise en oeuvre pour le moussage constitue une à trois cent fois, de préférence cinq à deux cent fois, et en particulier dix à cent fois, le volume de la quantité moussante du mélange constitué d'acide(s) de builders et d'acide(s) tensio-actif(s) anionique(s) ainsi qu'éventuellement d'autres ingrédients facultatifs.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, **caractérisé en ce que** l'air est mis en oeuvre en tant que milieu gazeux.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** la mousse contenant des tensio-actifs présente une masse volumique inférieure à $0,80 \text{ g.cm}^{-3}$, de préférence de $0,10$ à $0,60 \text{ g.cm}^{-3}$, et en particulier
15 de $0,30$ à $0,55 \text{ g.cm}^{-3}$.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** la mousse contenant des tensio-actifs présente des tailles de pores moyennes inférieures à 10 mm, de préférence inférieures à 5 mm et en particulier inférieures à 2 mm.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les agents solides de neutralisation comprennent du carbonate de sodium, qui réagit au moins en proportion à l'hydrogénocarbonate de sodium, le rapport des proportions pondérales du carbonate de sodium à l'hydrogénocarbonate de sodium dans les produits finaux de procédé est de préférence de 2:1 ou plus, les gammes de 50:1 à 2:1, de préférence de 40:1 à 2,1:1, de
25 manière particulièrement préférée de 35:1 à 2,2:1, et en particulier de 30:1 à 2,25:1, étant particulièrement préférées.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** les agents solides de neutralisation comprennent en outre une ou plusieurs substances issues du groupe formé par l'hydroxyde de sodium, le sesquicarbonate de sodium, l'hydroxyde de potassium, et/ou le carbonate de potassium.
- 30 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que**, le lit de matières solides contient d'autres solides issus des groupes formés par, les silicates, les aluminosilicates, les sulfates, les citrates et/ou les phosphates.
- 35 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** la teneur en hydrogénocarbonate de sodium des produits finaux de procédé est de 0,5 à 40% en poids, de préférence de 3 à 30% en poids, de manière particulièrement préférée de 5 à 25% en poids, et en particulier de 10 à 20% en poids, à chaque fois par rapport au poids des produits finaux de procédé.
- 40 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** la température pendant le procédé est maintenue inférieure à 100°C , de préférence inférieure à 80°C , de manière particulièrement préférée inférieure à 60°C et en particulier inférieure à 50°C .
- 45 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** le mélange d'acide(s) tensio-actif(s) anionique(s) et d'acide(s) de builders lorsqu'on l'ajoute au lit de matière solide, présente une température de 15 à 70°C , de préférence de 20 à 60°C , de manière particulièrement préférée de 25 à 55°C , et en particulier de 40 à 50°C .
- 50 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** le procédé est réalisé dans une couche fluidisée et la température de l'air introduit est de 10 à 180°C , de préférence de 20 à 120°C , de manière particulièrement préférée de 20 à 80°C , et en particulier de 20 à 40°C .
- 55 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** le procédé est réalisé dans un mélangeur, et une maturation subséquente du produit se réalise à la suite d'une couche fluidisée avec une température de l'air introduit de 10 à 180°C , de préférence de 20 à 120°C , de manière particulièrement préférée de 20 à 80°C et en particulier de 20 à 40°C .
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** la densité apparente des produits

EP 1 456 340 B1

finaux de procédé est de 300 à 1 000 g/l, de préférence de 350 à 800 g/l, de manière particulièrement préférée de 400 à 700 g/l, et en particulier de 400 à 550 g/l.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0678573 A [0006]
- EP 0438320 A [0007]
- EP 0402112 A [0008]
- EP 0508543 A [0009]
- EP 555622 A [0010]
- WO 9820104 A [0011]
- EP 265203 A [0012]
- EP 211493 A [0013]
- EP 507402 A [0014]
- DE 4232874 A [0015]
- EP 642576 A [0016]
- EP 772674 A [0017]
- DE 4314885 A [0018]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **W. PIETSCH.** Size Enlargement by Agglomeration. Verlag Wiley, 1991 [0061] [0092]
- **VERGLEICHE DONALD W. BRECK.** Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons, 1974, 92 [0191]