

(19)



(11)

EP 1 570 040 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.03.2007 Patentblatt 2007/12

(51) Int Cl.:
C11D 11/00 (2006.01) C11D 17/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03767728.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/013613

(22) Anmeldetag: **03.12.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/053037 (24.06.2004 Gazette 2004/26)

(54) **TROCKENNEUTRALISATIONSVERFAHREN II**

DRY NEUTRALISATION METHOD II

PROCEDE II DE NEUTRALISATION A SEC

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

(30) Priorität: **12.12.2002 DE 10258006**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.2005 Patentblatt 2005/36

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **ORLICH, Bernhard**
40477 Düsseldorf (DE)
• **BLASEY, Gerhard**
40599 Düsseldorf (DE)
• **KRUSE, Hans-Friedrich**
41352 Korschenbroich (DE)
• **RÄHSE, Wilfried**
40598 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-99/55820 US-A- 5 929 021

EP 1 570 040 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren, das es gestattet, leicht lösliche Tensidgranulate bzw. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen kostenoptimiert herzustellen.

[0002] Obwohl die wirtschaftliche Synthese von hellfarbigen Aniontensiden heute gesicherter Stand des technischen Wissens ist, treten bei der Herstellung und der Verarbeitung solcher Tenside anwendungstechnische Probleme auf. So fallen die Aniontenside 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 Aniontensidpulver 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. Aufgrund des notwendigerweise hohen Wassergehaltes der im Sprühturm verarbeiteten Pasten ist der Energieeinsatz bei derartigen Sprühverfahren vergleichsweise hoch.

[0004] 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 Aniontenside im Verlauf ihrer Herstellung in Form der freien Säuren anfallen, die zu den entsprechenden Salzen neutralisiert werden müssen.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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 µm statt.

[0010] Ein ähnliches Verfahren, das auch in einem Hochgeschwindigkeitsmischer durchgeführt wird und bei dem auf 2 bis 20 µm vermahlene Natriumcarbonat als Neutralisationsmittel dient, wird in der **WO98/20104** (Procter & Gamble) beschrieben.

[0011] 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 offenbaren 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.

[0012] 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.

[0013] 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 offenbaren Tensidmischungen, die wenig Wasser enthalten sollen, werden durch Zusammenführen äquimolarer Mengen Neutralisationsmittel und Aniontensidsäure in Gegenwart von Niotensid hergestellt.

[0014] 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

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] US-A-5 929 021 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer granulären Waschmittel- oder Reinigungszusammensetzung oder -komponente mit einer Schüttdichte zwischen 300 und 1300 g/l, umfassend Vermischen eines teilchenförmigen Ausgangsmaterials in einem Nieder- oder Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator, Zugabe eines flüssigen Bindemittels zu dem Mischer/Granulator und Unterziehen des erhaltenen Gemisches teilweiser Granulierung unter Erzeugung eines teilweise granulierten Gemisches, Überführen des teilweise granulierten Gemisches zu einer Wirbelschicht oder einem rotierenden Schalenmischer/Granulator, Zugabe von weiterem flüssigen Bindemittel zu dem Gemisch für einen ausreichenden Zeitraum, um die Granulierung zu vervollständigen und dadurch die granuläre Pulverzusammensetzung gewünschter Schüttdichte zu erhalten.

[0019] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, Wasch- und Reinigungsmittel ohne oder mit reduziertem Einsatz von Sprühtrocknungsschritten herzustellen. Des weiteren sollte im Vergleich zu im Stand der Technik offenbaren 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 bzw. des Einsatzes energieaufwendiger Hochgeschwindigkeitsmischer oder Hochschermischer aber weitestgehend vermeiden. Die Schüttgewichte der herzustellenden 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 Sprühtrocknungsprodukte erreichen zu können. Durch eine gezielte Verfahrensführung sollte es insbesondere ermöglicht werden, daß die Endprodukte den nach Verfahren aus dem Stand der Technik herstellbaren Produkten überlegen sind, insbesondere sollten die Schüttdichte der Endprodukte durch die Verfahrensführung einstellbar sein. Weiterhin sollten die Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens eine hohe Löslichkeit aufweisen.

[0020] Es wurde nun gefunden, daß sich leicht lösliche Tensidgranulate mit niedrigem Schüttgewicht und hervorragendem Löslichkeitsprofil herstellen lassen, wenn die Umsetzung der Aniontensidsäuren mit dem Neutralisationsmittel Natriumcarbonat in einem zweistufigen Verfahren unter Einsatz eines rotierenden Reaktors erfolgt. Durch den Einsatz des rotierenden Reaktors lassen sich dabei nicht nur die Schüttgewichte der Reaktionsprodukte gezielt variieren, sondern die Reaktion kann auch gezielt so geführt werden, daß das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens anteilsweise zu Natriumhydrogencarbonat reagiert. Die resultierenden Reaktionsprodukte zeichnen sich durch ein bestimmtes Carbonat/Hydrogencarbonat-Verhältnis aus.

[0021] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmittelgranulaten mit einer Schüttdichte zwischen 350 und 700 g/l umfassend die Schritte:

- i) Vermischen eines festen Trägermaterials mit einer ersten Portion eines flüssigen Bindemittels in einem Vormischer;
- ii) Überführen der resultierenden teilweise granulierten Mischung in eine Wirbelschicht und Verwirbeln dieser Mischung unter Bildung eines Wirbelbetts;
- iii) Versprühen einer zweiten Portion eines flüssigen Bindemittels mittels einer Sprühvorrichtung auf das in der Wirbelschicht gebildete Wirbelbett, und weitere Granulation,

dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Vormischer um einen rotierenden Reaktor handelt.

[0022] Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren ist der Einsatz eines rotierenden Reaktors zum Vermischen von festem Trägermaterial und einer ersten Portion eines flüssigen Bindemittels im ersten Schritt des Verfahrens. Als "rotierende Reaktoren" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Mischer bezeichnet, welche sich durch ein bewegliches bzw. rotierendes Reaktorgehäuse, bzw. einen bewegten Mischbehälter, auszeichnen. Derartige Reaktoren können weiterhin statische und/oder bewegliche Misch- und/oder Schneidwerkzeuge aufweisen. Bevorzugt werden jedoch rotierende Reaktoren, in welchen das Mischgut durch Wandreibung hochgenommen wird und anschließend aufgrund der eigenen Schwerkraft frei durch den Mischerraum fällt. Als bevorzugte "rotierende Reaktoren" werden Freifallmischer eingesetzt. Als Behälter eines solchen Freifallmischers eignen sich solche mit einfachen geometrischen Formen (Zylinder, Einfach- oder Doppelkonus, Würfel u.ä.). Bevorzugte Mischbehälter weisen zudem möglichst stumpfwinkelige innere Ecken auf, da hierdurch sowohl die freie Bewegung des Mischguts als auch die Entleerung und Reinigung des Behälters nach Beendigung des Verfahrens erleichtert wird. Die Bewegung des Behälters überträgt sich vorzugsweise so auf das Mischgut im Inneren, daß ein möglichst unregelmäßiges Durcheinanderwerfen und Auflockern der Reaktionsmischung erfolgt. Darüber hinaus tritt bei bevorzugten erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren eine gerichtete Bewegungskomponente auf, um den kontinuierlichen Stofftransport zu gewährleisten. Als Bewegungsarten für den Freifallmischer eignet sich insbesondere das Rotieren um eine Behälterachse (Trommel- oder Drehrohr-Mischer) bzw. um Achsen, die nicht mit geometrischen Achsen des Behälters übereinstimmen oder zu dessen Symmetrieebenen senkrecht sind (Taumelmischer), oder das Vibrieren, vorzugsweise mit hoher Amplitude und geringer Frequenz sowie wechselnden Richtungen der Ausschläge, so das unregelmäßig schüttelnde oder taumelnde Bewegungen auftreten.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bildet das in dem rotierenden Reaktor bewegte feste Trägermaterial einen fallenden Pulvavorhang, wobei die in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingebrachte erste Portion des flüssigen Bindemittels vorzugsweise auf diesen Pulvavorhang aufgesprüht wird.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte rotierenden Reaktoren sind Freifallmischer, vorzugsweise Trommelmischer, Taumelmischer, Konusmischer, Doppelkonusmischer oder V-Mischer.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Freifallmischer bieten bei rotierenden oder taumelnden Bewegungen dem in Inneren hochgetragenen und wieder herabfallenden Gut wechselnd geneigte Wände und damit Umlenkung, Erweiterung oder Verengung des Raums, Verschiebung und Teilung des Gutstroms. Derartige Mischer können feste Einbauten zur besseren Auflockerung des Mischguts (z.B. Hubleisten) aufweisen, bevorzugte Mischer weisen jedoch anders als die im Stand der Technik üblichen Hoch- oder Niedriggeschwindigkeitsmischer keine Misch- oder Schneidwerkzeuge auf. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäße Verfahren, in welchen als Freifallmischer Doppelkonusmischer mit drehbaren Behälter ohne Mischwerkzeuge eingesetzt werden, wobei die Doppelkonusmischer in eine Mischzone und eine Nachmischzone unterteilt sind und eine Abschlagleiste aufweisen, die an einer Stirnplatte befestigt ist und von dort aus die gesamte Mischzone durchquert und gegebenenfalls in die Nachmischzone hineinreicht. Bei den erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzten Doppelkonusmischem beträgt das Verhältnis der Länge der Mischzone zur Länge der Nachmischzone vorzugsweise mindestens 1:1.

[0025] Die Abschlagleiste kann eine Breite von 50 bis 150 mm, vorzugsweise von 75 bis 130 mm aufweisen. Die obere Kante der Abschlagleiste weist eine Entfernung zur inneren Mischerwand auf, welche vorzugsweise maximal 10% des Trommeldurchmessers der engsten Stelle des drehbaren Behälters, vorzugsweise maximal 5% der engsten Stelle des drehbaren Behälters und insbesondere weniger als 2,5% der engsten Stelle des drehbaren Behälters ausmacht. In der Nachmischzone kann der Abstand zur nächstliegenden inneren Mischerwand durchaus größer sein als in der Mischzone; Werte zwischen 100 und 300 mm sind durchaus üblich.

[0026] Für den kontinuierlichen Betrieb sind insbesondere solche Freifallmischer besonders geeignet, die um ihre horizontale, vorzugsweise um ihre wenig geneigte Achse rotieren. Durch die Neigung der Rotationsachse weist das Mischgut aufgrund der eigenen Schwerkraft eine gerichtete Bewegung auf, welche eine kontinuierlichen Austrag des Mischguts aus dem Mischer ermöglicht. Eine solche gerichtete Bewegung kann außer durch die Neigung der Rotationsachse selbstverständlich auch durch einen kontinuierlichen Eintrag von Aniontensidsäuren und festem Neutralisationsmittel erzeugt werden. Für die Produkteigenschaften, insbesondere für die Einstellung des Schüttgewichts und der Löslichkeit der Reaktionsprodukte hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Neigungswinkel der Rotationsachse eines bevorzugt eingesetzten drehbaren Behälters mit einer bestimmten Umdrehungszahl korreliert. Es werden daher

solche erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt, in welchen der drehbare Behälter des Freifallmischers einen Neigungswinkel α von 0 bis 20°, insbesondere von 0 bis 15°, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15° aufweist und die Bewegung des drehbaren Behälters des Freifallmischers über den Antrieb gleichzeitig auf 20 bis 70 Umdrehungen pro Minute und insbesondere auf 30 bis 60 Umdrehungen pro Minute eingestellt wird.

[0027] Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in dem drehbaren Behälter beträgt in bevorzugten Ausführungsformen des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise weniger als 20 Minuten, bevorzugt zwischen 1 und 600 Sekunden, besonders bevorzugt zwischen 1 und 300 Sekunden und insbesondere zwischen 1 und 120 Sekunden.

[0028] Die Geschwindigkeit des Feststoffes im rotierenden Reaktor beträgt vorzugsweise zwischen 0,2 und 20 m/sec, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 15 m/sec, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 7 m/sec und insbesondere zwischen 1,5 und 3 m/sec.

[0029] Nach dem Durchlaufen der Nachmischzone wird das Reaktionsgemisch in dem erfindungsgemäßen Verfahren in eine Wirbelschicht überführt. Das Überführen des Reaktionsgemisch kann beispielsweise über eine Fördervorrichtung erfolgen. Führt diese Förder- und Dosierschnecke bis in die Nachmischzone hinein (möglich ist auch ein direkter Anschluß der Fördervorrichtung an die Austrageinheit), so ist es bevorzugt, daß die Schnecke nur maximal in die zweite Längenhälfte der Nachmischzone und damit nicht in den Teil der Nachmischzone hineinragt, der noch die Abschlagleiste beinhaltet.

[0030] Bei der Wirbelschicht kann es sich dabei sowohl um eine mechanische als auch um eine pneumatische Wirbelschicht handeln. Erfindungsgemäße Verfahren, in welchen es sich bei der Wirbelschicht in Schritt ii) um eine pneumatische Wirbelschicht handelt, sind jedoch bevorzugt.

[0031] In den bevorzugten pneumatischen Wirbelschichtapparaturen wird die Bewegung der Mischungskomponenten durch Einblasen von Luft in das zunächst ruhende Mischgut erzeugt. Der Betrieb dieser Wirbelschichtapparate kann kontinuierlich und diskontinuierlich erfolgen. Das Einblasen der Luft erfolgt vorzugsweise durch den mit Löchern versehenen porösen Boden. Die Schüttdichte der teilweise granulierten Mischung beim Eintritt in die pneumatische Wirbelschicht beträgt vorzugsweise zwischen 300 und 700 g/l, besonders bevorzugt zwischen 350 und 650 g/l und insbesondere zwischen 400 und 600 g/l. Die Luft tritt durch den porösen Boden vorzugsweise mit mindestens der Lockerungsgeschwindigkeit ein. Aus dem anfänglichen Festbett entsteht das Fließbett, die Wirbelschicht, die wegen der leichten Beweglichkeit der Partikel Kontinuumseigenschaften ähnlich wie eine Flüssigkeit aufweist. Das Mischgut ist vorzugsweise fast kohäsionslos. Eine intensive Vermischung ist - abhängig von der Feinheit des Mischguts - erst beim 2- bis 6-fachen der Lockerungsgeschwindigkeit gegeben; Gaseinströmgeschwindigkeiten, welche mindestens den 2-fachen, vorzugsweise mindestens den 4-fachen, besonders bevorzugt mindestens den 6-fachen und insbesondere mindestens den 8-fachen Wert der Lockerungsgeschwindigkeit aufweisen, sind daher im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt. Die Lockerungsgeschwindigkeit W_L kann aus dem Kräftegleichgewicht zwischen dem Gewicht F_g der Schüttung und der Druckkraft F_p - dem mit der Grundfläche A multiplizierten Druckabfall Δp über der durchströmten Schicht - unter Zuhilfenahme der Ergun-Gleichung berechnet werden. Es ergibt sich:

$$W_L = 42,9 \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot v/d_p \cdot \{(1 + 3,11 \cdot 10^{-4} [\epsilon_L^3/(1 - \epsilon_L)^2] \cdot g \cdot d_p^3 \cdot [\rho_s/\rho_f]/v^2)^{0,5} - 1\}$$

[0032] Darin sind

ϵ_L die Porosität der Schicht vor der Lockerung,
 v die kinematische Zähigkeit der Luft,
 d_p der Sauterdurchmesser d_{32} der Partikel in der Schicht
 ρ_s, ρ_f Die Feststoff- bzw. bzw. die Luftdichte

[0033] in bevorzugten Wirbelschicht-Mischern sind die Böden in Sektoren unterteilt, die periodisch mehr oder weniger stark belüftet werden. Dadurch entstehen wechselnde Umwälzungen größerer Bereiche des Wirbelguts. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, in welchen die Temperatur der einströmenden Luft regelbar ist, wobei in besonders bevorzugten Verfahrensvarianten die Temperatur von der Außentemperatur abweicht, also entweder kälter oder wärmer ist als die Temperatur der umgebenden Außenluft und/ in unterschiedlichen Bereichen des Wirbelbetts unterschiedliche Temperaturen für die einströmende Luft gewählt werden. Insbesondere werden Verfahren bevorzugt, in welchen:

- zu Beginn der Wirbelschicht Luft mit einer Temperatur gleich oder unterhalb der Außentemperatur eingesetzt wird, während die Temperatur der einströmenden Luft im weiteren Verlauf auf Werte oberhalb der Außentemperatur steigt;
- zu Beginn der Wirbelschicht Luft mit einer Temperatur gleich oder oberhalb der Außentemperatur eingesetzt wird, während die Temperatur der einströmenden Luft im weiteren Verlauf auf Werte unterhalb der Außentemperatur sinkt;

- Zu Beginn der Wirbelschicht Luft mit einer Temperatur gleich der Außentemperatur eingesetzt wird, während die Temperatur der einströmenden Luft im weiteren Verlauf auf Werte unterhalb der Außentemperatur sinkt oder auf Werte oberhalb der Außentemperatur steigt.

[0034] Die Temperatur der eingesetzten Kaltluft beträgt in bevorzugten Verfahrensvarianten weniger als 15°C, vorzugsweise weniger als 13°C und insbesondere weniger als 10°C. Die Temperatur der Heißluft weist in bevorzugten Verfahrensvarianten Werte oberhalb 28°C, vorzugsweise oberhalb 35°C, besonders bevorzugt oberhalb 40°C und insbesondere oberhalb 50°C.

[0035] In Verfahrensschritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine zweiten Portion eines flüssigen Bindemittels mittels einer Sprühvorrichtung auf das in der Wirbelschicht gebildete Wirbelbett versprüht. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Wirbelbett in Schritt iii) dabei eine Tiefe zwischen 2 und 100 cm, vorzugsweise zwischen 4 und 80 cm, besonders bevorzugt zwischen 8 und 60 cm und insbesondere zwischen 10 und 40 cm auf.

[0036] Das Besprühen kann mittels Einstoff- bzw. Hochdrucksprühdüsen, Zweistoffsprühdüsen oder Dreistoffsprühdüsen erfolgen. Zum Versprühen mit Einstoffsprühdüsen ist die Anwendung eines hohen Massedruckes (5-15 MPa) erforderlich, während das Versprühen in Zweistoffsprühdüsen mit Hilfe eines Preßluftstromes (bei 0,15-0,3 MPa) erfolgt. Die Versprühung mit Zweistoffsprühdüsen ist besonders im Hinblick auf eventuelle Verstopfungen der Düse günstiger, aber durch den hohen Preßluftverbrauch aufwendiger. Als moderne Weiterentwicklung gibt es die Dreistoffsprühdüsen, welche neben dem Preßluftstrom zur Zerstäubung ein weiteres Luftführungssystem, das Verstopfungen und Tropfenbildung an der Düse verhindern soll. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Einsatz von Zweistoffsprühdüsen, vorzugsweise Zweistoffsprühdüsen mit einer Flüssigkeitsbohrung zwischen 2 und 6 mm, insbesondere zwischen 3 und 5 mm besonders bevorzugt. Der bevorzugte Abstand der Sprühvorrichtung von der Bodenplatte einer in Schritt iii) bevorzugt eingesetzten Wirbelschicht beträgt mindestens 30 cm, vorzugsweise mindestens 60 cm, besonders bevorzugt mindestens 80 cm und insbesondere mindestens 100 cm.

[0037] In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens befindet sich der Sprühkopf der Sprühvorrichtung oberhalb der Oberfläche des Wirbelbetts. Bevorzugt werden Verfahren, in denen der Abstand der Sprühvorrichtung von der Oberfläche des Wirbelbetts in Schritt iii) mindestens 10 cm, vorzugsweise mindestens 30 cm und insbesondere mindestens 50 cm beträgt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Abstand der Sprühvorrichtung von der Oberfläche des Wirbelbetts zwischen 15 und 140 cm, vorzugsweise zwischen 20 und 130 cm, insbesondere zwischen 30 und 120 cm und insbesondere zwischen 40 und 110 cm. Es hat sich erwiesen, daß sich die Produkteigenschaften wie Löslichkeit oder Schüttdichte erfindungsgemäß hergestellter Granulate insbesondere über den Abstand der Sprühvorrichtung von der Oberfläche des Wirbelbetts vorteilhaft beeinflussen lassen.

[0038] Der Tropfendurchmesser des aufgesprühten flüssigen Bindemittels beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 2 und 80 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 4 und 70 µm und insbesondere zwischen 8 und 60 µm. Die Temperatur des aufgesprühten Bindemittels beträgt vorzugsweise zwischen 20 und 70°C, bevorzugt zwischen 25 und 60°C, besonders bevorzugt zwischen 30 und 55°C und insbesondere zwischen 40 und 50°C.

[0039] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich insbesondere durch solche bevorzugten Verfahrensvarianten realisieren, bei denen die Flächenbelastung des Wirbelbetts durch das versprühte Bindemittel in Schritt iii) des Verfahrens zwischen 0,0001 und 2,0 kg/(m²s), vorzugsweise zwischen 0,001 und 2,0 kg/(m²s), besonders bevorzugt zwischen 0,002 und 2,0 kg/(m²s) und insbesondere zwischen 0,004 und 2,0 kg/(m²s) beträgt. Die Volumenbelastung des Wirbelbetts durch das versprühte Bindemittel in Schritt iii) beträgt in bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens zwischen 0,0001 und 6, 0 kg/(m³s).

[0040] Wie weiter oben ausgeführt, wird das flüssige Bindemittel in dem erfindungsgemäßen Verfahren dem festen Trägermaterial in zwei Portionen zugeführt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind dabei solche Verfahren besonders bevorzugt, in welchen die erste Portion des flüssigen Bindemittels in Schritt i) 55 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 65 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 76 und 90 Gew.-% und insbesondere zwischen 80 und 90 Gew.-% des gesamten eingesetzten flüssigen Bindemittels umfaßt. Durch diese bevorzugte Aufteilung der Bindemittelzugabe werden Verfahrensprodukte erhalten, welche sich durch eine optimierte Löslichkeit sowie eine niedrige Schüttdichte im Bereich von 300 bis 700 g/l auszeichnen.

[0041] Bevorzugt erfindungsgemäße Verfahren sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttdichte des Granulationsgemisches nach Austritt aus der pneumatischen Wirbelschicht zwischen 300 und 700 g/l, vorzugsweise zwischen 400 und 700 g/l und insbesondere zwischen 500 und 650 g/l beträgt.

[0042] In dem erfindungsgemäßen Trockenneutralisationsverfahren werden flüssige Bindemittel mit festen Trägermaterialien umgesetzt. Als flüssige Bindemittel eignen sich insbesondere Aniontensidsäuren. In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird/werden als flüssige Bindemittel Aniontensidsäure(n), vorzugsweise eine oder mehrere Substanz(en) aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren,

insbesondere aus der Gruppe der C_{8-16} -, insbesondere der C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonsäuren, eingesetzt. Diese werden nachstehend beschrieben.

[0043] 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.

[0044] 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 Seizes 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroseiaidinsäure), 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 Fettsäurefraktion zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Kosmosöl-fettsäure (ca. 6 Gew.-% C_8 , 6 Gew.-% C_{10} , 48 Gew.-% C_{12} , 18 Gew.-% C_{14} , 10 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{18} , 8 Gew.-% C_{18} , 1 Gew.-% C_{18}), Palmkernöl-fettsäure (ca. 4 Gew.-% C_8 , 5 Gew.-% C_{10} , 50 Gew.-% C_{12} , 15 Gew.-% C_{14} , 7 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{18} , 15 Gew.-% C_{18} , 1 Gew.-% C_{18}), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C_{14} , 26 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{17} , 17 Gew.-% C_{18} , 44 Gew.-% C_{18} , 3 Gew.-% C_{18} , 1 Gew.-% C_{18}), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14} , 28 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{17} , 63 Gew.-% C_{18} , 1 Gew.-% C_{18}), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12} , 3 Gew.-% C_{14} , 5 Gew.-% C_{16} , 6 Gew.-% C_{16} , 1 Gew.-% C_{17} , 2 Gew.-% C_{18} , 70 Gew.-% C_{18} , 10 Gew.-% C_{18} , 0,5 Gew.-% C_{18}), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12} , 2 Gew.-% C_{14} , 45 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{17} , 47 Gew.-% C_{18} , 1 Gew.-% C_{18}) sowie Sojabohnenöl-fettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14} , 15 Gew.-% C_{16} , 5 Gew.-% C_{18} , 25 Gew.-% C_{18} , 45 Gew.-% C_{18} , 7 Gew.-% C_{18}).

[0045] 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 SO_3 /Luft-Gemischen in speziellen Kaskaden-, Fallfilm- oder Röhrenbündelreaktoren.

Eine weitere Klasse von Aniontensidsäuren, 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.

[0046] Auch Alkansulfonsäuren und Olefinsulfonsäuren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontenside 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.

[0047] 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 Alkylpersulfonylradiaklen 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.

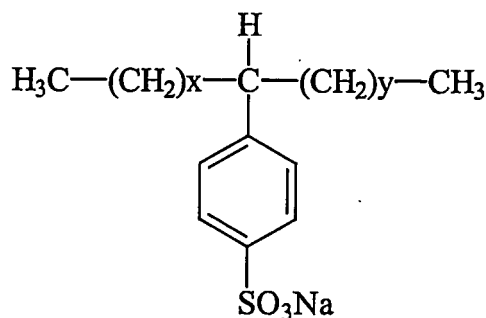
[0048] Olefinsulfonate werden technisch durch Reaktion von α -Olefinen mit Schwefeltrioxid hergestellt. Hierbei bilden sich intermediär Zwitterionen, welche sich zu sogenannten Sultonen cyclisieren. Unter geeigneten Bedingungen (alkalische oder saure Hydrolyse) reagieren diese Sultone zu Hydroxylalkansulfonsäuren bzw. Alkylsulfonsäuren, welche beide ebenfalls als Aniontensidsäuren eingesetzt werden können.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 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 Aniontensidsäure einsetzbar ist.

[0052] 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),

[0053] 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 C₈₋₁₆-, vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkylbenzolsulfonsäure, aufweisen.

[0054] 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.

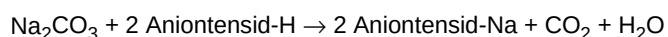
[0055] Als flüssige Bindemittel eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben den "Tensidsäuren" auch die genannten Fettsäuren, Phosphonsäuren, Polymersäuren oder teilneutralisierte Polymersäuren sowie "Buildersäuren" und "Komplexbuildersäuren" alleine sowie in beliebigen Mischungen. Als Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die beispielsweise der Aniontensidsäure vor dem Aufschäumen zugemischt werden können, bieten sich vor allem saure Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe an, also beispielsweise Phosphonsäuren, welche in neutralisierter Form (Phosphonate) als Inkrustationsinhibitoren Bestandteil vieler Wasch- und Reinigungsmittel sind. Auch der Einsatz von (teilneutralisierten) Polymersäuren wie beispielsweise Polyacrylsäuren, ist erfindungsgemäß möglich. 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.

[0056] Bevorzugt werden dem Aniontensid in Säureform nichtionische Tenside 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. 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.

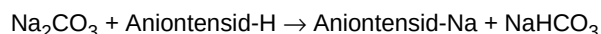
[0057] Unabhängig davon, ob eine einzige Aniontensidsäure oder mehrere Aniontensidsäuren - gegebenenfalls in Mischung mit weiteren sauren oder säurestabilen Inhaltsstoffen - auf das feste Trägermaterial bzw. die Mischung aus mehreren Feststoffen gegeben wird bzw. werden, ist es bevorzugt, daß die Temperatur der aufzugebenden Mischung möglichst niedrig ist. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das flüssige Bindemittel beim Eintrag in den Freifallmischer eine Temperatur 20 und 70°C, bevorzugt zwischen 25 und 60°C, besonders bevorzugt zwischen 30 und 55°C und insbesondere zwischen 40 und 50°C aufweist.

Durch die Einhaltung dieser Temperaturvorgaben ist es in einer bevorzugten Verfahrensvariante bei einem gegebenen Verhältnis von Aniontensidsäure zu Natriumcarbonat insbesondere möglich, den Anteil der Verfahrensprodukte an Natriumhydrogencarbonat zu kontrollieren. Als "flüssige, saure Komponente" wird dabei die Aniontensidsäure, welche gegebenenfalls weitere saure Komponenten umfaßt, bezeichnet.

[0058] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die bevorzugte Reaktion zwischen Aniontensidsäure(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 erfindungsgemäß 5:1 oder mehr betragen. In anderen Worten sind pro Gramm des in den Verfahrensprodukten enthaltenen NaHCO₃ erfindungsgemäß mindestens 5 Gramm Na₂CO₃ enthalten.

[0059] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt das Massenverhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat innerhalb engerer Grenzen, wobei bei erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren 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.

[0060] In Abhängigkeit von den eingesetzten Mengen an Natriumcarbonat und Aniontensidsäure(n) kann der Gehalt der erfindungsgemäß bevorzugten Mittel an Natriumhydrogencarbonat variieren. Bei bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Gehalt der Verfahrensendprodukte an Natriumhydrogencarbonat 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Verfahrensendprodukte.

[0061] Die neutralisierte Form der Aniontensidsäuren, kurz die Aniontenside, können ebenfalls in variierenden Mengen in den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mitteln enthalten sein. Hierbei kommen als Aniontensidsäuren alle aus dem Stand der Technik bekannten Säuren in Betracht. Diese wurden weiter oben ausführlich beschrieben. Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß der Gehalt der Verfahrensprodukte an neu-

5 tralisierten Aniontensidsäuren maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 42 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% beträgt.

[0062] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mittel können in Abhängigkeit von dem Gehalt der einzelnen Inhaltsstoffe und anderen Verfahrensparametern unterschiedliche Schüttgewichte aufweisen. Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Schüttgewicht der Verfahrensprodukte 300 bis 800 g/L, bevorzugt 330

10 bis 650 g/L, besonders bevorzugt 350 bis 550 g/L und insbesondere 400 bis 500 g/L beträgt.

[0063] Die Verfahrensprodukte erfindungsgemäß bevorzugter Verfahren weisen weiterhin eine Korngrößenverteilung mit einer mittleren Korngröße d_{50} unterhalb 5000 μm , bevorzugt zwischen 20 und 3000 μm , besonders bevorzugt zwischen 40 und 2000 μm und insbesondere zwischen 50 und 1600 μm auf.

[0064] Die Verfahrensprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind vorzugsweise wasserarm und zeichnen sich vorzugsweise durch Wassergehalt, bestimmt durch Trocknungsverlust bei 120°C, von weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 5 Gew.-% und insbesondere von weniger als 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Verfahrensprodukte nach Austritt aus dem Wirbelbett, aus.

15 **[0065]** Der Wassergehalt der Verfahrensprodukte, bestimmt durch Trocknungsverlust bei 120°C, beträgt erfindungsgemäß bevorzugt < 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 Aniontensidsäuren sind erfindungsgemäß bevorzugt möglichst hohe Kon-

25 zentrationen zu wählen, solange die technische Verfahrensführung (Bewegen der Aniontensidsäure und Aufbringen auf das Natriumcarbonat) einwandfrei gewährleistet ist.

[0066] 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

30 Verfahrens unterhalb von 100°C, vorzugsweise unterhalb von 80°C, besonders bevorzugt unterhalb von 60°C und insbesondere unterhalb von 50°C, gehalten wird.

[0067] Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Umsetzung bzw. Granulation von flüssigen Bindemitteln mit festen Trägermaterialien zugrunde. Im bevorzugten Fall werden lediglich Aniontensidsäure und Natriumcarbonat miteinander zur Reaktion gebracht. Es können aber auch weitere Stoffe in der Reaktionsmischung enthalten sein, die entweder an

35 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.

[0068] Es ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dem Natriumcarbonat weitere Inhaltsstoffe, insbesondere weitere vorzugsweise feste 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 Verfahrensprodukte) nicht über die genannten Grenzen hinaus belastet wird. Bevorzugt ist daher der Einsatz wasser-

40 armer bzw. gar -freier Rohstoffe. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die festen Trägermaterialien zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Natriumhydroxid, Natriumsesquicarbonat, Kaliumhydroxid und/oder Kaliumcarbonat umfassen.

[0069] Alternativ oder in Ergänzung zu der Zugabe weiterer fester Trägermaterialien 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 anderweitige 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. Insbesondere ist es bevorzugt, daß Natriumsulfat, das auch heute noch in einigen Ländern bis zu 45 Gew.-% in den Waschmitteln enthalten ist, dem/den festen Neutralisationsmitteln beigemischt wird. Eine detaillierte Beschreibung dieser bevorzugten festen Trägermaterialien findet sich weiter unten im Text. Auf diese Ausführungen wird zur Vermeidung von Wiederholungen an dieser Stelle verwiesen.

55 **[0070]** Dem Reaktionsgemisch können während und/oder nach der Verwirbelung in Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens weitere Stoffe zugemischt werden. Bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Zusatz von

Abpuderungsmittel oder Oberflächenmodifizierern.

[0071] Als Abpuderungsmittel oder Oberflächenmodifizierer können alle bekannten, feinteiligen Vertreter dieser Gruppe eingesetzt werden. Bevorzugt werden hierbei amorphe und/oder kristalline Aluminosilikate, wie Zeolith A, X und/oder P, verschiedene Arten von Kieselsäuren, Calciumstearat, Carbonate, Sulfate, aber auch feinteilige Compounds, beispielsweise aus amorphen Silikaten und Carbonaten.

[0072] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das Granulationsgemisch nach Austritt aus der pneumatischen Wirbelschicht nachbehandelt wird.

[0073] Auch die in den Verfahrensschritten i) und/oder iii) eingesetzten flüssigen Bindemittel können neben den oben genannten, bevorzugt eingesetzten Aniontensiden weitere Bestandteile aufweisen. Zu diesen weiteren bevorzugten Bindemitteln zählen wäßrige Polymerlösungen oder- dispersion ebenso wie wäßrige Lösungen von Wasserglas. Bei den wäßrigen Polymerlösungen werden insbesondere wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von Homo- oder Copolymeren der Acrylsäure, insbesondere von Polyacrylaten und/oder Copolymeren der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Copolymeren von Acrylsäure mit Maleinsäure bevorzugt. Genauere Beschreibungen der bevorzugt eingesetzten Polyacrylate wie der copolymeren Polycarboxylate finden sich weiter unten im Text.

[0074] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Tensidgranulate eignen sich in besonderer Weise zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere fester Wasch- oder Reinigungsmittel, beispielsweise durch weitergehende Agglomeration, durch Extrusion oder Kompaktierung. Derartige Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten neben den bisher genannten Inhaltsstoffen wie den Aniontensidsäuren weitere Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe der Builder, Cobuilder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe, optischen Auffeller, Enzyme, soil-release-Polymere usw.. Diese Stoffe werden nachstehend der Vollständigkeit halber beschrieben.

[0075] 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.

[0076] Wasch- oder Reinigungsmittel können als Gerüststoffe Phosphate enthalten, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

[0077] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ 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.

[0078] Mit besonderem Vorzug können die Wasch- oder Reinigungsmittel 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 $[\text{M}(\text{PO}_3)_n]$ und Polyphosphate $(\text{M}^{I}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ bzw. $(\text{M}^{I}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ einteilen.

[0079] 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.

[0080] 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 Maddrellsches 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.

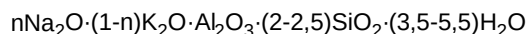
[0081] Das kristalline, wasserunlösliche Maddrellsches Salz, $(\text{NaPO}_3)_x$ mit $x > 1000$, das bei $200-300^\circ\text{C}$ aus NaH_2PO_4 erhalten werden kann, geht bei ca. 600°C in das cyclische Metaphosphat $[\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3]$ über, das bei 620°C schmilzt. Die abgeschreckte, glasige Schmelze ist je nach Reaktionsbedingungen das wasserlösliche Grahamsche Salz, $(\text{NaPO}_3)_{40-50}$, oder ein glasiges kondensiertes Phosphat der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{15-20}$, 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 Maddrellschen Salzes, wenn diese für kurze Zeit bei ca. 500°C belassen wird. Es bildet hochpolymere wasserlösliche Fasern.

[0082] 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.

[0083] Geeignete silikatische Builder sind die kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0084] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0085] Der einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0086] Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere weitere bevorzugte Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

[0087] 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 vorliegenden 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.-%).

[0088] 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 Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

[0089] 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.

[0090] Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydro-

xychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und 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

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

[0091] Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

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

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.

[0092] 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:

- 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, 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,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Di-ethylen-triaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

[0093] 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 Natriumsalze, bevorzugt.

[0094] Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in Wasch- oder Reinigungsmitteln 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.

[0095] 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.

[0096] 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. 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.

[0097] 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.

[0098] 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.

[0099] 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.

[0100] 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.

[0101] 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.

[0102] 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.-%.

[0103] 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.

[0104] 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.

[0105] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, 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.

[0106] 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.

[0107] 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.

[0108] 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.-%.

[0109] 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.

[0110] 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 Ethylendiamintetramethylen-phosphonat (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.

[0111] Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

[0112] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, 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 ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenz-amidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidoper-succinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxy-carbonsäure, 1,9-Diperoxyazela-insäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0113] Als Bleichmittel in Mitteln 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, Tribrom-isocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0114] 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-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

[0115] 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 Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0116] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren 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 N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0117] Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythylendiamin (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.

[0118] 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(amin)-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.

[0119] Wasch- oder Reinigungsmittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0120] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab.

[0121] Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect®OxP und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

[0122] Beispiele für einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0123] Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben; ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar.

[0124] Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT®.

[0125] Wasch- oder Reinigungsmittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase

CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präpara-

tionen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor. [0126] Wasch- oder Reinigungsmittel können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines "stone washed"-Effekts.

[0127] Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere mögliche Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft® und Renozyme®. Ebenso ist die 20 kD-EG Cellulase aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich ist, einsetzbar. Weitere Handelsprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Eine weitere geeignete Cellulase aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 ist von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge®Neutra.

[0128] Wasch- oder Reinigungsmittel können weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase® und Pektinex AR® von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapex® B1 L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus *B. subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich.

[0129] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können Wasch- und Reinigungsmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite® 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Ansammlungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

[0130] Die in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

[0131] Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt günstigerweise über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

[0132] Wasch- oder Reinigungsmitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

[0133] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0134] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0135] Ein in einem Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltenes Protein und/oder Enzym kann besonders während der

Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Erfindungsgemäß können zu diesem Zweck Stabilisatoren eingesetzt werden.

[0136] Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester verwendet, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, beziehungsweise deren Salze oder Ester. Weiterhin sind Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus geeignet. Als peptidische Proteaseinhibitoren sind unter anderem Ovomucoid und Leupeptin zu erwähnen; eine zusätzliche Option ist die Bildung von Fusionsproteinen aus Proteasen und Peptid-Inhibitoren.

[0137] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und - Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind als Stabilisatoren einsetzbar.

[0138] Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Weiterhin schützt auch Di-Glycerinphosphat gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calciumsalze verwendet, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat sowie Magnesiumsalze.

[0139] Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder, wie Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind die linearen C₈-C₁₈ Polyoxyalkylene. Alkylpolyglycoside können gemäß den ebenfalls die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und sogar in ihrer Leistung steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren.

[0140] Reduktionsmittel und Antioxidantien wie Natrium-Sulfit oder reduzierende Zucker erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall.

[0141] Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminoverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren kann durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und gemäß durch die zusätzliche Verwendung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen weiter verstärkt werden.

[0142] Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz flüssiger Enzymformulierungen. Hier ist es erfindungsgemäß bevorzugt, die zusätzlich Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste und/oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, einzusetzen.

[0143] Farb- und Duftstoffe können 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. Duftstoffe 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, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, 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, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0144] Die Duftstoffe können direkt in die 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.

[0145] Um den ästhetischen Eindruck der Wasch- oder Reinigungsmittel 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.

[0146] Wasch- oder Reinigungsmittel 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 Anilino-Gruppe 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.

[0147] 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.

[0148] Die Herstellung solcher Tabletten unter Einsatz der erfindungsgemäßen Verfahrensendprodukte wird nachfolgend beschrieben.

[0149] 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 Reinigungsmitteltabletten nicht oft angewendet wird. Der übliche Weg zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteltabletten 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.

[0150] 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.

[0151] 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.

[0152] 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 µm, vorzugsweise unterhalb 10 µm und insbesondere unterhalb 5 µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

[0153] 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.

[0154] 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 Matrize 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.

[0155] Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize 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 Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weg befördert. 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.

[0156] 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.

[0157] 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 Matrize 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 Matrize 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.

[0158] 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 zwiebelschalenartigen 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.

[0159] 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

[0160] 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.

[0161] 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.

[0162] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatbau 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), 1. 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).

[0163] 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.

[0164] 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.

[0165] 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.

[0166] Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige 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.

[0167] 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 Kanten 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.

[0168] 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.

[0169] 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.

[0170] 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

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

[0171] 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 von Reinigungsmittelgranulaten mit einer Schüttdichte zwischen 350 und 700 g/l umfassend die Schritte:

- i) Vermischen eines festen Trägermaterials mit einer ersten Portion eines flüssigen Bindemittels in einem Vormischer;
- ii) Überführen der resultierenden teilweise granulierten Mischung in eine Wirbelschicht und Verwirbeln dieser Mischung unter Bildung eines Wirbelbetts;
- iii) Versprühen einer zweiten Portion eines flüssigen Bindemittels mittels einer Sprühhvorrichtung auf das in der Wirbelschicht gebildete Wirbelbett, und weitere Granulation,

dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Vormischer um einen rotierenden Reaktor handelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem rotierenden Reaktor in Schritt i) um einen Freifallmischer, vorzugsweise um einen Trommelmischer, Taumelmischer, Konusmischer, Doppelkonusmischer oder V-Mischer handelt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Flächenbelastung des Wirbelbetts durch das versprühte Bindemittel in Schritt iii) zwischen 0,0001 und 2,0 kg/(m²s), vorzugsweise zwischen 0,001 und 2,0 kg/(m²s), besonders bevorzugt zwischen 0,002 und 2,0 kg/(m²s) und insbesondere zwischen 0,004 und 2,0 kg/(m²s) beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Wirbelbett in Schritt iii) eine Tiefe zwischen 2 und 100 cm, vorzugsweise zwischen 4 und 80 cm, besonders bevorzugt zwischen 8 und 60 cm und insbesondere zwischen 10 und 40 cm aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Volumenbelastung des Wirbelbetts durch das versprühte Bindemittel in Schritt iii) zwischen 0,0001 und 6, 0 kg/(m³s) beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abstand der Sprühvorrichtung von der Bodenplatte in Schritt iii) mindestens 30 cm, vorzugsweise mindestens 60 cm, besonders bevorzugt mindestens 80 cm und insbesondere mindestens 100 cm beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abstand der Sprühvorrichtung von der Oberfläche des Wirbelbetts in Schritt iii) mindestens 10 cm, vorzugsweise mindestens 30 cm und insbesondere mindestens 50 cm beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Tropfendurchmesser des aufgesprühten flüssigen Bindemittels zwischen 1 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 2 und 80 µm, bevorzugt zwischen 4 und 70 µm und insbesondere zwischen 8 und 60 µm beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schüttdichte der teilweise granulierten Mischung beim Eintritt in die pneumatische Wirbelschicht zwischen 300 und 700 g/l, vorzugsweise zwischen 350 und 650 g/l und insbesondere zwischen 400 und 600 g/l beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schüttdichte des Granulationsgemisches nach Austritt aus der pneumatischen Wirbelschicht zwischen 300 und 700 g/l, vorzugsweise zwischen 400 und 700 g/l und insbesondere zwischen 500 und 650 g/l beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die erste Portion des flüssigen Bindemittels in Schritt i) 55 bis 90 Gew.-% des gesamten eingesetzten flüssigen Bindemittels umfaßt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 **dadurch gekennzeichnet, daß** das Granulationsgemisch nach Austritt aus der pneumatischen Wirbelschicht nachbehandelt wird.

Claims

1. A process for manufacturing detergent granules with a bulk density between 350 and 700 g/l, comprising the steps:
 - i) mixing a solid carrier material with a first portion of a liquid binding agent in a premixer;
 - ii) transferring the resulting partially granulated mixture into a fluidized bed reactor and fluidizing this mixture to form a fluidized bed;
 - iii) spraying a second portion of a liquid binding agent by means of a spray device, onto the fluidized bed formed in the fluidized bed reactor, and further granulation,wherein the premixer is a rotating reactor.
2. The process according to Claim 1, wherein the rotating reactor in step i) is a gravity mixer, preferably a drum mixer, tumble mixer, cone mixer, double cone mixer or V-blender.
3. The process according to one of Claims 1 or 2, wherein the surface load of the fluidized bed from the sprayed binding agent in step iii) is between 0.0001 and 2.0 kg/(m²s), preferably between 0.001 and 2.0 kg/(m²s), particularly preferably between 0.002 and 2.0 kg/(m²s) and especially between 0.004 and 2.0 kg/(m²s).
4. The process according to one of Claims 1 to 3, wherein the fluidized bed in step iii) has a depth between 2 and 100 cm, preferably between 4 and 80 cm, particularly preferably between 8 and 60 cm and especially between 10 and 40 cm.
5. The process according to one of Claims 1 to 4, wherein the volume load of the fluidized bed from the sprayed binding

agent in step iii) is between 0.0001 and 6.0 kg/(m³s).

6. The process according to one of Claims 1 to 5, wherein the distance of the spray device from the base plate in step iii) is at least 30 cm, preferably at least 60 cm, particularly preferably at least 80 cm and especially at least 100 cm.
7. The process according to one of Claims 1 to 6, wherein the distance of the spray device from the surface of the fluidized bed in step iii) is at least 10 cm, preferably at least 30 cm and especially at least 50 cm.
8. The process according to one of Claims 1 to 6, wherein the droplet diameter of the sprayed liquid binding agent is between 1 and 100 μm, preferably between 2 and 80 μm, particularly between 4 and 70 μm and especially between 8 and 60 μm.
9. Process according to one of Claims 1 to 8, wherein the bulk density of the partially granulated mixture on entering into the pneumatic fluidized bed is between 300 and 700 g/l, preferably between 350 and 650 g/l and especially between 400 and 600 g/l.
10. The process according to one of Claims 1 to 9, wherein the bulk density of the granulation mixture on exiting from the pneumatic fluidized bed is between 300 and 700 g/l, preferably between 400 and 700 g/l and especially between 500 and 650 g/l.
11. The process according to one of Claims 1 to 10, wherein the first portion of the liquid binding agent in step i) comprises 55 to 90 wt.% of the total added liquid binding agent.
12. The process according to one of Claims 1 to 11, wherein the granulation mixture is subjected to a post treatment after exiting the pneumatic fluidized bed.

Revendications

1. Procédé pour préparer des granulés d'agent de nettoyage ayant une densité apparente comprise entre 350 et 700 g/l, comprenant les étapes consistant à :
 - i) mélanger une matière véhicule solide avec une première portion d'un liant liquide dans un pré-mélangeur;
 - ii) transférer le mélange résultant partiellement granulé dans une couche fluidisée et fluidiser ce mélange en formant un lit fluidisé;
 - iii) pulvériser une deuxième portion d'un liant liquide au moyen d'un dispositif de pulvérisation sur le lit fluidisé formé dans la couche fluidisée, suivi d'une granulation,

caractérisé en ce que, quant au pré-mélangeur, il s'agit d'un réacteur rotatif.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, quant au réacteur rotatif dans l'étape i), il s'agit d'un mélangeur à chute libre, de préférence un mélangeur à tambour, un mélangeur à tambour culbuteur, un mélangeur à cône, un mélangeur à double cône ou un mélangeur en V.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la charge de surface du lit fluidisé par le liant pulvérisé dans l'étape iii) est comprise entre 0,0001 et 2,0 kg/(m²s), de préférence entre 0,001 et 2,0 kg/(m²s), de manière particulièrement préférée entre 0,002 et 2,0 kg/(m²s), et en particulier entre 0,004 et 2,0 kg/(m²s).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le lit fluidisé dans l'étape iii) présente une profondeur comprise entre 2 et 100 cm, de préférence entre 4 et 80 cm, de manière particulièrement préférée entre 8 et 60 cm, et en particulier entre 10 et 40 cm.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la charge volumique du lit fluidisé par le liant pulvérisé dans l'étape iii) est comprise entre 0,0001 et 6,0 kg/(m³s).
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la distance séparant le dispositif de pulvérisation de la plaque de fond dans l'étape iii) est d'au moins 30 cm, de préférence d'au moins 60 cm, de manière particulièrement préférée d'au moins 80 cm, et en particulier d'au moins 100 cm.

EP 1 570 040 B1

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la distance séparant le dispositif de pulvérisation de la surface du lit fluidisé dans l'étape iii) est d'au moins 10 cm, de préférence d'au moins 30 cm, et en particulier d'au moins 50 cm.
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le diamètre de gouttelette du liant liquide pulvérisé est compris entre 1 et 100 μm , de préférence entre 2 et 80 μm , préférentiellement entre 4 et 70 μm et en particulier entre 8 et 60 μm .
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la densité apparente du mélange partiellement granulé lors de l'entrée dans la couche fluidisée pneumatique est comprise entre 300 et 700 g/l, de préférence entre 350 et 650 g/l, et en particulier entre 400 et 600 g/l.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la densité apparente du mélange de granulation à la sortie de la couche fluidisée pneumatique est comprise entre 300 et 700 g/l, de préférence entre 400 et 700 g/l et en particulier entre 500 et 650 g/l.
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la première portion du liant liquide dans l'étape i) constitue de 55 à 90% en poids de tout le liant liquide mis en oeuvre.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le mélange de granulation est post-traité en sortant de la couche fluidisée pneumatique.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55