

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 012 221 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**16.06.2004 Patentblatt 2004/25**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**, C11D 11/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP1997/005945**

(21) Anmeldenummer: **97913181.0**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **28.10.1997**

**WO 1999/013045 (18.03.1999 Gazette 1999/11)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG TEILCHENFÖRMIGER WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL**

METHOD FOR PRODUCING PARTICULATE DETERGENTS

PROCEDE POUR LA PRODUCTION DE DETERGENTS PARTICULAIRES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **11.09.1997 WOPCT/EP97/04975**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**28.06.2000 Patentblatt 2000/26**

(72) Erfinder:

- **PAATZ, Kathleen**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**
- **RÄHSE, Wilfried**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**
- **SANDKÜHLER, Peter**  
**D-41812 Erkelenz (DE)**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

**40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| <b>EP-A- 0 622 454</b> | <b>WO-A-92/02608</b>   |
| <b>WO-A-97/09415</b>   | <b>DD-A- 251 044</b>   |
| <b>DE-A- 4 124 701</b> | <b>DE-A- 4 319 666</b> |

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).

**EP 1 012 221 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel beziehungsweise von Mehrstoffkomponenten, die in Abmischung mit weiteren Inhaltsstoffen derartige Mittel ergeben, mit Hilfe eines speziell angepaßten Granulationsverfahrens sowie derartig hergestellte Wasch- oder Reinigungsmittel.

**[0002]** Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. In den letzten Jahren ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so daß der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren mußte. Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkaufte durch eine aus der Sicht des Verbrauchers subjektiv schlechtere Löslichkeit, die durch die in der Regel langsamere Lösegeschwindigkeit des angewendeten Mittels verursacht wurde. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechende Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Derartige Vergelungen können bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, also bei durchaus in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tensidmengen auftreten. Die Neigung zur Ausbildung von Gelen nimmt erfahrungsgemäß auch mit der immer kompakter werdenden Kornstruktur der Teilchen zu.

**[0003]** Die europäische Patentschrift EP 0 486 592 B 1 beschreibt granulare beziehungsweise extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, die anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis zu etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein festes, rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel aus vorzugsweise wäßrigen Tensidpasten und/oder wäßrigen Polymerlösungen enthält, bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten und verrundet wird. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen Inhaltsstoffen, denen gegebenenfalls flüssige Inhaltsstoffe wie bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside zugemischt sind. Wie oben gesagt werden als Plastifizier- und/oder Gleitmittel in bevorzugten Ausführungsformen wäßrige Zubereitungen eingesetzt. Es kommen jedoch auch vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls wiederum in Abmischung mit Wasser, in Frage. Die Patentschrift offenbart aber keine einzuhaltenden Verfahrensbedingungen für den Fall einer wasserfreien Extrusion. Die hergestellten Extrudate können entweder bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder aber nachträglich mit anderen Granulaten oder Pulverkomponenten zu fertigen Waschober- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Durch die hohe Kompaktheit des Kornes und die relativ hohen Tensidgehalte, aber auch durch die vom Verbraucher gewünschte Kugel- oder Perlenform, welche gegenüber herkömmlichen Granulaten eine wesentlich kleinere Oberfläche aufweisen, kann es in Abhängigkeit von den gewählten Tensidkombinationen zu den oben erwähnten Schwierigkeiten kommen.

**[0004]** Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/15180 ist bekannt, daß die Lösegeschwindigkeit derartiger extrudierter Mittel dadurch verbessert werden kann, daß in dem festen Vorgemisch kurzkettige Alkylsulfate, insbesondere C<sub>8</sub>- bis maximal C<sub>16</sub>-Alkylsulfate eingesetzt werden, die auf eine bestimmte Art und Weise in das Vorgemisch eingebracht werden. Diese Maßnahme reicht jedoch nicht in allen Fällen aus, um die Lösegeschwindigkeiten des gesamten Mittels in dem gewünschten Maße zu erhöhen.

**[0005]** Die deutsche Patentanmeldung DE 195 19 139 A1 schlägt zur Lösung des Konflikts zwischen hohem Verdichtungsgrad des einzelnen Kornes, insbesondere des Extrudats, auf der einen Seite und der gleichwohl geforderten raschen und insbesondere vesgelungsfreien Wiederauflösbarkeit des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels in wäßrigen Flotten vor, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 600 g/l, welche anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% enthalten, derart zu gestalten, daß mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten eingesetzt werden, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei der Tensidgehalt der extrudierten Komponente einschließlich der Seifen maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige extrudierte Komponente, betragen soll. Weitere Tensidbestandteile des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels werden durch eine oder mehrere nicht-extrudierte Komponente(n) in das Mittel eingebracht. Dieses Verfahren löst zwar das Problem der Vergelung hochverdichteter und hochtensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittel bei der Anwendung in einer wäßrigen Flotte, es beinhaltet jedoch auch eine Reihe neuer Probleme. Es können Entmischungsvorgänge und dementsprechend Schwankungen in der Reproduzierbarkeit des angestrebten Wasch- oder Reinigungsergebnisses auftreten. Außerdem ist der extrudierte Anteil der Mittel nicht nur von hoher Dichte, die aufgetrockneten Extrudate sind gleichzeitig auch vergleichsweise hart. Unter den Bedingungen von Transport, Lagerung und Einsatz kann der vergleichsweise weichere Granulatanteil der nicht-extrudierten Komponente(n) damit mechanischen Kräften ausgesetzt sein, die anteilsweise zu seiner Verkleinerung und damit zur Bildung von Staub- und Feinanteilen durch Abrieb führen.

**[0006]** Herkömmliche Verfahren arbeiten im allgemeinen sowohl mit festen als auch mit bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln; auch wäßrige Lösungen und/oder Dispersionen werden als

Granulierhilfsmittel oder wie im Falle der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 B1 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel im breiten Umfang eingesetzt. Derartige Verfahrensweisen besitzen das Risiko, daß bereits während der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel gelartige Strukturen entstehen können, die zur Löseverzögerung bei der Wiederauflösung in der wäßrigen Flotte beitragen. Außerdem besitzen insbesondere die Verfahren, in denen Wasser, wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen als Granulierhilfsmittel eingesetzt werden, den Nachteil, daß in den meisten Fällen eine energetisch ungünstige Trocknung nachgeschaltet werden muß, um ein rieselfähiges beziehungsweise lagerstables Endprodukt zu erhalten, und außerdem die häufig recht groben erhaltenen Agglomerate zerkleinert und/oder gesiebt werden müssen (siehe auch "Size Enlargement by Agglomeration", W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seite 180). Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß es durch das Anlösen fester und wasserlöslicher Bestandteile durch das enthaltene Wasser insbesondere unter dem Druckeinfluß während der Extrusion zu Partikelvergrößerungen sowie zu Kristallisationen kommen kann, welche sich im allgemeinen wiederum nachteilig auf das Löseverhalten der fertigen Mittel auswirken.

**[0007]** Eine Methode zur Herstellung von schweren Granulaten unter Zuhilfenahme eines wäßrigen Granulierhilfsmittels stellt die zweistufige Granulierung dar, wobei zunächst in einem üblichen Mischer/Granulator noch plastische Primäraggregate erzeugt werden, welche anschließend in Apparaten wie einem Verrunder, Rotocoater, Marumerizer etc. mit flüssigem Bindemittel und/oder Staub nachträglich behandelt und üblicherweise anschließend getrocknet werden. Die Granulation und gleichzeitige Verrundung kann beispielsweise in Wirbelschichtgranulatoren, welche eine rotierende Scheibe beinhalten, durchgeführt werden. Dabei werden feste Ausgangsmaterialien zunächst in der Wirbelschicht fluidisiert und dann mit flüssigem Bindemittel, das über tangential ausgerichtete Düsen in das Wirbelbett eingegeben wird, aggregiert ("Size Enlargement by Agglomeration", W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seiten 450 bis 451). Im Prinzip kann diese Methode auch für nicht-wäßrige Verfahren angewandt werden (Schmelzcoating-Verfahren), wobei dann aber der Vorteil der Apparatur, eine gleichzeitige Trocknung bewirken zu können, nicht ausgenutzt wird.

**[0008]** In der Fachliteratur ("Size Enlargement by Agglomeration", W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seiten 440 bis 441) sind nur zwei Methoden zur Granulierung unter hohem Druck bekannt, welche vollkommen wasserfrei durchgeführt werden können. Es handelt sich dabei um Tablettierungen in Tablettenspressen und um Walzenkompaktierungen, wobei im letztgenannten Verfahren üblicherweise Schülpen erzeugt werden, die nachträglich zu granulären, aber unregelmäßig geformten Produkten gebrochen werden. Aus diesem Grund werden in einigen Systemen sogenannte Prebreaker eingesetzt, um bereits das Ausgangsprodukt für den eigentlichen Granulations- beziehungsweise Mahlschritt von der Form her einheitlicher zu gestalten. Anschließend können unerwünschte Fein- und/oder Grobkomponenten der so hergestellten Granulate abgesiebt und gegebenenfalls recycelt werden.

**[0009]** Die internationale Patentanmeldung WO-A-93/02176 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohen Schüttgewichten durch Zusammenfügen fester und flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei als feste Bestandteile beispielsweise Aniontenside und Buildersubstanzen und als flüssige Bestandteile nichtionische Tenside eingesetzt werden, wobei letztere in einem innigen Gemisch mit einem Strukturbrecher wie Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder ethoxyliertem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 20 bis 45 Ethylenoxid-Gruppen (EO) bereitgestellt wurden. Als flüssige nichtionische Tenside werden ethoxylierte lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkohole bevorzugt, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette und im Durchschnitt 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol aufweisen. Neben derartigen strukturbrechenden Substanzen wird auch Wasser als prinzipiell geeigneter Strukturbrecher beschrieben, dessen Einsatz allerdings weniger bevorzugt ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der inneren Trocknung der Mittel an Wasser verarmen können und damit der erwünschte Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit durch Einsatz eines Strukturbrechers nicht mehr oder nicht mehr in vollem Umfang zum Tragen käme. Gemäß der Lehre dieser internationalen Patentanmeldung können die Mischungen aus nichtionischen Tensiden und Strukturbrechern, welche entweder als Lösung oder als Dispersion vorliegen, in allen bekannten Granuliertverfahren eingesetzt werden, in denen separat hergestellte Compounds und/oder Rohstoffe zum Einsatz kommen. Auch der Einsatz in einem Extrusionsverfahren gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 (beziehungsweise des europäischen Patents EP 0 486 592 B1) ist möglich und sogar bevorzugt. Dementsprechend wird auch der Einsatz von wäßrigen Lösungen, Pasten oder wäßrigen Dispersionen nahegelegt, wobei das Wasser wie oben gesagt nicht als Strukturbrecher eingesetzt wird und üblicherweise im Anschluß an die Extrusion weggetrocknet wird. Eine Extrusion ohne Zugabe von Wasser wird nicht explizit nahegelegt; selbst im Beispielteil erfolgt zusätzlich und separat zu dem Niotensid-Strukturbrecher-Gemisch die Zugabe von wäßrigen Lösungen; vor allem nennt aber dieses Dokument auch keine Verfahrensbedingungen, unter denen eine wasserfreie Extrusion durchgeführt werden kann.

**[0010]** Die europäische Patentanmeldung EP 0 337 330 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung des Schüttgewichts eines sprühgetrockneten Waschmittels durch Granulierung in einem Mischer unter Zugabe von nichtionischen Verbindungen. Zu diesen zählen ethoxylierte und/oder propoxylierte nichtionische Tenside wie primäre oder sekundäre Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und 2 bis 20 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol, wobei insbesondere nichtionische Tenside mit 2 bis 6 EO und HLB-Werten von 11 oder weniger im Mischer zugesetzt werden. Auch Ethylenglykole und

Propylenglykole können dort als nichtionische Verbindungen eingesetzt werden.

**[0011]** In der europäischen Patentanmeldung EP 0 711 828 wird ein Verfahren zur Herstellung von Tabletten beschrieben, wobei ein umhülltes teilchenförmiges Produkt verpreßt wird. Die Umhüllungssubstanz ist ein wasserlösliches Binde- oder Desintegrationsmittel mit Schmelztemperaturen zwischen 35 und 90 °C. Als wesentliches Merkmal wird hier angegeben, daß die Kompaktierung/Tablettierung bei Temperaturen durchgeführt werden soll, die bei mindestens 28 °C, aber unterhalb der Schmelztemperatur des Bindemittels liegen.

**[0012]** Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/10071 ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Schüttgewichten von mindestens 650 g/l und Tensidgehalten von mindestens 40 Gew.-% bekannt, wobei das Granuliertverfahren in einem Schritt in einem Mischer mit hoher Scherrate bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 60 °C durchgeführt wird. Als feste Einsatzstoffe dienen Partikel mit einer Teilchengröße zwischen 0, 1 µm und 500 µm, wobei mindestens 15 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße oberhalb von 50 µm aufweisen sollen, aber genügend kleine, feine Teilchen vorhanden sind, so daß eine besonders große Oberfläche des festen Einsatzmaterials resultiert. Als Bindemittel dienen Tensidmischungen aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden in Gewichtsverhältnissen von 2:8 bis 8:2, welche bis zu 20 Gew.-% an Wasser aufweisen können. Als nichtionische Tenside werden primäre C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 bis 7 EO angegeben. Besonders vorteilhaft sind im Rahmen des angegebenen Verfahrens Tensidmischungen, welche bis zu 20 Gew.-% Wasser enthalten, da hierdurch die Viskosität der Mischung erhöht und der Prozeß besser kontrollierbar wird. Zusätzlich kann die Tensidmischung auch Polyethylenglykole enthalten.

**[0013]** In der US-amerikanischen Patentschrift US 5 108 646 wird die Herstellung von Builderagglomeraten beschrieben, wobei 50 bis 75 Gew.-Teile Aluminosilikate oder kristalline Schichtsilikate mit 20 bis 35 Gew.-Teilen eines Bindemittels agglomeriert werden. Geeignete Bindemittel sind dort vor allem hochviskose Aniontensidpasten, welche bis zu 90 Gew.-% Wasser enthalten können. Aber auch Polymere wie Polyethylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 20000 kommen in Betracht, ebenso wie Mischungen aus diesen und üblichen nichtionischen Tensiden wie C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoholen mit 4 bis 8 EO, solange deren Schmelzbereich nicht unter 35 °C bzw. unter 45 °C beginnt. Die Agglomerierung findet in einem sogenannten Intensivmischer mit einem ganz bestimmten, relativ hohen Energieeintrag statt. Bei Energieeinträgen oberhalb der angegebenen Werte tritt eine Überagglomeration bis hin zu einer teigförmigen Masse ein, bei geringeren Energieeinträgen werden nur feinteilige Pulver oder sehr leichte Agglomerate mit einem unerwünscht breiten Komspektrum erhalten.

**[0014]** Demgegenüber bestand die Aufgabe der Erfindung darin, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel beziehungsweise Mehrstoffkomponenten, die in Abmischung mit weiteren Inhaltsstoffen derartige Mittel ergeben, herzustellen, welche selbst bei verringerter Oberfläche, insbesondere bei einer Kugelform (Perlenform) eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wäßrigen Flotte aufweisen. Außerdem sollte das Verfahren ökonomisch günstig sein und auf kostspielige Trocknungsschritte verzichten können.

**[0015]** Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln beziehungsweise Mehrstoffkomponenten oder behandelten Rohstoffen, die in Abmischung mit weiteren Inhaltsstoffen derartige Mittel ergeben, mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei man zunächst ein Vorgemisch herstellt, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoffe vorliegen, enthält, und anschließend dieses Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls daran anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und man ein unter den Formgebungsbedingungen, insbesondere auch bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar, flüssiges Formgebungshilfsmittel in Form eines in nichtwäßriger Lösung gequollenen Polymers einsetzt, wobei die nichtwäßrige Flüssigkeitskomponente des Formgebungshilfsmittels aus den folgenden bei Raumtemperatur flüssigen ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen mit Siedepunkten (bei 1 bar) über 80 °C ausgewählt wird: n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, s-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triethylen- oder -propylenglykol oder deren Mischungen.

**[0016]** Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "im wesentlichen wasserfrei" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, das heißt nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form beziehungsweise als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45 °C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe beziehungsweise Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung maximal 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% beträgt.

**[0017]** Unter teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln werden im Rahmen der Erfindung vorzugsweise solche verstanden, die keine staubförmigen Anteile und insbesondere keine Teilchengrößen unterhalb von 200 µm aufweisen. Insbesondere sind derartige Teilchengrößenverteilungen bevorzugt, welche zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser von mindestens 400 µm aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel, Compounds oder behandelten Rohstoffe zu mindestens 70 Gew.-%, vorteilhafterweise zu mindestens 80 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung darüber bis hin zu 100 Gew.-% aus kugelförmigen (perlenförmigen) Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist. Bei teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln im Sinne der vorliegenden Erfindung kann es sich auch um Tabletten mit für Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten für Haushaltsanwendungen üblichen Dimensionen, beispielsweise mit Gewichten von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g, bei einem Durchmesser von etwa 35 mm bis 40 mm, handeln.

**[0018]** Wasserfrei gequollene Polymere, die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Formgebungshilfsmittel eingesetzt werden, sind solche, die in nichtwäßrigen Flüssigkeiten zu gelartigen Zuständen führen. Geeignet sind insbesondere solche Systeme aus nichtwäßriger Flüssigkeit und Polymer, die bei Raumtemperatur bei Anwesenheit des Polymers eine mindestens 20-fach, insbesondere 300-fach bis 5000-fach höhere Viskosität aufweisen als die nichtwäßrige Flüssigkeit alleine. Die Viskosität des Formgebungshilfsmittels, das heißt der Kombination aus nichtwäßriger Flüssigkeit und Polymer, liegt bei Raumtemperatur vorzugsweise im Bereich von 200 mPas bis 10 000 mPas, insbesondere von 400 mPas bis 6 000 mPas, gemessen zum Beispiel mit Hilfe eines Brookfield-Rotationsviskosimeters. Bei höherer Temperatur, zum Beispiel 60 °C, weicht die Viskosität vorzugsweise nur relativ wenig von den Werten bei Raumtemperatur ab und liegt bevorzugt im Bereich von 250 mPas bis 2500 mPas. Zu den Flüssigkeiten gehören bei Raumtemperatur folgende flüssige ein-, zwei- oder dreiwertige Alkohole mit Siedepunkten (bei 1 bar) über 80 °C, insbesondere über 120 °C; n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, s-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triäthylen- oder -propylenglykol oder deren Mischungen, insbesondere Glycerin und/oder Ethylenglykol. Als Polymere, die in derartigen wasserfreien Flüssigkeiten zu gequollenen Systemen führen, eignen sich Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylalkohol, Xanthan, teilhydrolysierte Stärken, Alginate, Amylopektin, Methylether-, Hydroxyethylether-, Hydroxypropylether- und/oder Hydroxybutylethergruppen-tragende Stärken oder Cellulosen, phosphatierte Stärken wie Stärkedisphosphat, aber auch anorganische Polymere wie Schichtsilikate sowie deren Gemische. Unter den Polyvinylpyrrolidonon sind solche mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000 bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Zu den bevorzugt verwendeten Polymeren gehören auch Hydroxypropylstärke und Stärkediphosphat. Die Konzentration der Polymere in den wasserfreien Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%.

**[0019]** Der Gehalt an Formgebungshilfsmitteln beträgt, bezogen auf zu verdichtendes Vorgemisch, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von Mengen im Bereich von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird Einfachheit halber nur noch von einem oder dem Formgebungshilfsmittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klar gestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Formgebungshilfsmitteln und Mischungen aus verschiedenen Formgebungshilfsmitteln möglich ist.

**[0020]** Unter Wasch- oder Reinigungsmitteln werden derartige Kompositionen verstanden, die zum Waschen oder Reinigen eingesetzt werden können, ohne daß üblicherweise weitere Inhaltsstoffe zugemischt werden müssen. Ein Mehrstoffgemisch oder Compound hingegen besteht aus mindestens 2 üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Bestandteilen; Compounds werden normalerweise aber nur in Mischung mit anderen Bestandteilen, vorzugsweise zusammen mit anderen Compounds eingesetzt. Ein behandelter Rohstoff ist im Rahmen dieser Erfindung ein relativ feinteiliger Rohstoff, der durch das erfindungsgemäße Verfahren in ein größeres Teilchen überführt wurde. Strenggenommen ist ein behandelter Rohstoff im Rahmen der Erfindung ein Compound, wenn das Behandlungsmittel ein üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzter Inhaltsstoff ist.

**[0021]** Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können separat hergestellte Compounds, aber auch Rohstoffe sein, welche pulverförmig oder partikulär (feinteilig bis grob) sind, auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar - mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside - in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder Agglomerate eines Granulationsverfahrens etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Compounds an sich ist nicht wesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muß, daß das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei über trocknete Compounds in dem Vorgemisch eingesetzt. Derartige Compounds können beispielsweise durch Sprühtrocknung erhalten werden, wobei die Temperatursteuerung so geregelt ist, daß die Turmaustrittstemperaturen oberhalb von 100 °C, beispielsweise bei 110 °C oder darüber liegen. Ebenso ist es möglich, daß im Vorgemisch feste Compounds eingesetzt werden, die als Träger

von flüssigen Komponenten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Compounds können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Compounds rieselfähig sind und vorzugsweise auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45 °C rieselfähig beziehungsweise zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß im Vorgemisch Compounds mit maximal 12 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 9 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt werden. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher "in flüssiger Form" vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen, beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Formgebungsmittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, daß der Schmelzpunkt beziehungsweise Erweichungspunkt des Endprodukts herabgesetzt und es sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

**[0022]** Überraschenderweise hat es sich erwiesen, daß es keineswegs gleichgültig ist, an welchen festen Rohstoff beziehungsweise in welchem festen Compound das Wasser gebunden ist. So ist das Wasser, das an unten näher beschriebene Buildersubstanzen wie Zeolith oder Silikate, insbesondere wenn das Wasser an Zeolith A, Zeolith P beziehungsweise MAP und/oder Zeolith X gebunden ist, als weniger kritisch anzusehen. Hingegen ist es bevorzugt, daß Wasser, welches an andere feste Bestandteile als an die genannten Buildersubstanzen gebunden ist, vorzugsweise in Mengen von weniger als 3 Gew.-% im Vorgemisch enthalten ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist es daher bevorzugt, daß der Gehalt an gebundenem Wasser im Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt und/oder der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser weniger als 7 Gew.-% und insbesondere maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Vorgemisch gar kein Wasser enthält, das nicht an die Buildersubstanzen gebunden ist. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da in der Regel durch die Rohstoffe und Compounds zumindest immer Spuren von Wasser eingeschleppt werden.

**[0023]** Der Gehalt der im Vorgemisch eingesetzten festen Compounds an bei Temperaturen unterhalb 45 °C nichtwäßrigen flüssigen Komponenten, ausschließlich des bei Raumtemperatur flüssigen Formgebungshilfsmittels, beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere werden in dem Vorgemisch feste Compounds eingesetzt, welche übliche bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthalten und die nach allen bekannten Herstellungsarten - beispielsweise durch Sprühtrocknung, Granulierung oder Bedüsung von Trägerbeads - separat hergestellt wurden. Auf diese Weise können Vorgemische hergestellt werden, welche beispielsweise bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise darunter, insbesondere bis maximal 8 Gew.-% und beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das fertige Mittel, zulassen.

**[0024]** Compounds, welche Wasser in der oben angegebenen Form enthalten und/oder als Träger für Flüssigkeiten, insbesondere für bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside dienen, also diese bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffe enthalten und erfindungsgemäß eingesetzt werden können, weisen vorzugsweise keinen Erweichungspunkt unterhalb von 45 °C auf. Ebenso weisen die separat eingesetzten Einzelrohstoffe einen Schmelzpunkt von vorzugsweise wenigstens 45 °C auf. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt beziehungsweise der Erweichungspunkt aller im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds oberhalb von 45 °C und vorteilhafterweise bei mindestens 50 °C.

**[0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung mindestens 90 Gew.-% aller im Vorgemisch eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe mit Ausnahme des bei Raumtemperatur flüssigen Formgebungshilfsmittels einen wesentlich höheren Erweichungspunkt beziehungsweise Schmelzpunkt auf als die Temperaturen, die unter den Verfahrensbedingungen der Formgebung erreicht werden. In der Praxis werden die Formgebungstemperaturen schon allein aus ökonomischen Gründen nicht oberhalb von 150 °C, vorzugsweise nicht oberhalb von 120 °C liegen. Somit werden mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen Erweichungspunkt beziehungsweise Schmelzpunkt oberhalb von 150 °C bei Normaldruck (1 bar) aufweisen.

**[0026]** Das Vorgemisch kann zusätzlich zu den festen Bestandteilen und dem bei Raumtemperatur flüssigen Formgebungshilfsmittel bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol. Die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside kann in den Mengen erfolgen, die noch sicherstellen, daß das Vorgemisch in rieselfähiger Form vorliegt. Falls derartige flüssige nichtionische Tenside in das Vorgemisch eingebracht werden, so ist es bevorzugt, daß flüssige Niotenside und das desintegrierend wirkende Formgebungshilfsmittel getrennt voneinander in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die flüssigen Tenside in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren insbesondere mittels Düsen auf den Pulverstrom aufgebracht und von letzterem aufgesaugt.

**[0027]** Das Vorgemisch enthält aber auch mindestens einen Rohstoff oder mindestens ein Compound, welcher oder welches wie oben ausgeführt als Formgebungshilfsmittel dient. Das Formgebungshilfsmittel in Form des Wasserfrei gequollenen Polymers kann vor dem Formgebungsschritt mit den übrigen Bestandteilen des Vorgemischs vermischt

werden. Dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn die Formgebung durch einen Extrusionsschritt oder mit Hilfe eines Tablettier- oder sonstigen Preßvorgangs erfolgt. Es kann auch während der Formgebung auf das Vorgemisch aufgedüst oder zu dem Vorgemisch zugetropft werden, was insbesondere bei der Formgebung durch Aufbaugranulation bevorzugt ist. Die Temperatur während des Formgebungsschrittes liegt vorzugsweise bei Raumtemperatur beziehungsweise der sich durch den Energieeintrag der Formgebungsvorrichtung ergebenden Temperatur, es ist jedoch auch möglich, das Vorgemisch und gegebenenfalls das separat während der Formgebung zuzugebende Formgebungshilfsmittel auf höhere Temperaturen, beispielsweise 35 °C bis 80 °C, zu erwärmen, wobei Temperaturen im Bereich von 45 °C bis 65 °C besonders vorteilhaft sein können.

**[0028]** Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, wenn das Formgebungshilfsmittel im Verfahrensschritt der verdichtenden Formgebung möglichst homogen in dem zu verdichtenden Gut verteilt ist. Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, ist die Anmelderin der Ansicht, daß durch eine homogene Verteilung des Formgebungshilfsmittels im Sinne eines Bindemittels innerhalb des Vorgemisches unter den Verfahrensbedingungen der Verdichtung die festen Compounds und die gegebenenfalls vorhandenen Einzelrohstoffe derart von dem Bindemittel umschlossen und anschließend miteinander verklebt werden, daß die fertiggestellten Endprodukte nahezu genau aus diesen vielen kleinen Einzelteilchen aufgebaut sind, welche durch das Bindemittel, das die Aufgabe einer vorzugsweisen dünnen Trennwand zwischen diesen Einzelteilchen übernimmt, zusammengehalten werden. In der idealisierten Form kann dabei von einer wabenähnlichen Struktur ausgegangen werden, wobei diese Waben mit Feststoffen (Compounds oder Einzelrohstoffen) gefüllt sind. Bei Kontakt mit Wasser, auch mit kaltem Wasser, also beispielsweise zu Beginn eines maschinellen Waschvorgangs, lösen sich beziehungsweise zerfallen diese dünnen Trennwände nahezu augenblicklich; überraschenderweise ist dies auch dann der Fall, wenn das Formgebungshilfsmittel an sich bei Raumtemperatur nicht schnell in Wasser löslich ist. Vorzugsweise werden jedoch derartige Formgebungshilfsmittel eingesetzt, welche sich in einem wie unten angegebenen Testverfahren in einer Konzentration von 8 g Formgebungshilfsmittel auf 1 l Wasser bei 30 °C innerhalb von 90 Sekunden nahezu vollständig lösen lassen. In einigen Fällen kann es jedoch vorteilhaft sein, über einen Zusatz die Löslichkeit kontrolliert einzustellen, das heißt zu verzögern.

**[0029]** Das Formgebungshilfsmittel muß also von der Art sein, daß die klebenden Eigenschaften bei den Temperaturen der Formgebung zum Tragen kommen. Andererseits ist es auch wesentlich für die Wahl der Art und der Menge des eingesetzten Formgebungshilfsmittels, daß zwar die bindenden Eigenschaften nach dem Formgebungsschritt innerhalb des Endprodukts nicht verlorengehen, der Zusammenhalt des Endprodukts somit gesichert ist, daß jedoch das Endprodukt selber unter üblichen Lager- und Transportbedingungen nicht verklebt. Überraschen muß dabei, daß bei Einsatz des bei Raumtemperatur flüssigen Formgebungshilfsmittels dennoch ein Endprodukt erhalten wird, das weder bei Raumtemperatur noch bei leicht erhöhten Temperaturen um 30 °C, also bei sommerlichen Temperaturen und unter Lager- beziehungsweise Transportbedingungen, zum Verkleben neigt.

**[0030]** Das Zusammenfügen der Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungskräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren, oder Tablettieren, gegebenenfalls unter Zusatz üblicher Sprengmittel, und Pelletieren erfolgen. Dabei können als vorgefertigte Compounds im Vorgemisch auch sprühgetrocknete Granulate eingesetzt werden, die Erfindung ist darauf jedoch keineswegs beschränkt. Vielmehr bietet sich im erfindungsgemäßen Verfahren an, keine sprühgetrockneten Granulate einzusetzen, da auch sehr feinteilige Rohstoffe mit staubförmigen Anteilen problemlos erfindungsgemäß verarbeitet werden können, ohne vorher vorcompoundiert, beispielsweise sprühgetrocknet zu werden.

**[0031]** Die im wesentlichen wasserfreie Verfahrensführung ermöglicht nicht nur, daß Peroxybleichmittel ohne Aktivitätsverluste verarbeitet werden können, es wird hierdurch auch ermöglicht, Peroxybleichmittel und Bleichaktivatoren gemeinsam in einem Partikel zu verarbeiten, ohne gravierende Aktivitätsverluste befürchten zu müssen.

**[0032]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die verdichtende Formgebung des Verfahrens mit Hilfe eines Agglomerisationsschrittes vorgenommen, wobei man das Vorgemisch in einer dafür geeigneten Vorrichtung agglomerierend granuliert und das oben definierte Formgebungshilfsmittel die Rolle eines Bindemittels übernimmt. Das Granulationsverfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Dabei geht man vorzugsweise so vor, daß man die festen Bestandteile des zu verdichtenden Vorgemischs in einem Granulator, als welcher auch ein Mischer zum Einsatz kommen kann, vorlegt, gegebenenfalls durch Zugabe eines flüssigen nichtionischen Tensides eventuell vorliegende Stäube bindet und das Formgebungshilfsmittel in den Granulator einbringt. Die gewünschte mittlere Partikelgröße des Granulats kann über die Art und die Menge an Formgebungshilfsmittel und über die Maschinen- und Betriebsparameter, wie zum Beispiel Drehzahl und Verweilzeit sowie Temperatur, eingestellt werden. Als geeignete Granulatoren können beispielsweise Pelletierteller, Drehtrommeln, Pflugscharmischer mit Zerhacker der Firma Lödige®, Hochleistungsmischer mit rotierendem Mischbehälter und Wirbler zum Beispiel der Firmen Laeis Bucher® oder Eirich®, Intensivmischer mit Scherköpfen zum Beispiel der Firma LIPP Mischtechnik® oder Imcatec®, Drais®, Fukae® oder Forberg®-Mischer sowie der sogenannte Rotorcoater® der Firma Glatt® mit horizontaler sowie mit geneigter Drehscheibe bis 50 °. Weniger gut geeignet sind Lödige® CB-Mischer, Zig-Zag-Mischer der Firma PK-Niro®, ein Ballestra® Kettemix sowie Hosokawa®- oder Schugi®-Mischer. Ein Fließbett oder ein Horizon-

talmischer, zum Beispiel ein Nautamixer®, ist ebenfalls weniger gut geeignet. Im Rahmen dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, bei Raumtemperatur beziehungsweise der sich durch den Energieeintrag des Mischers beziehungsweise Granulators ergebenden Temperatur, das heißt ohne separaten Aufheisschritt, zu arbeiten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 94/13779 und dem darin zitierten Stand der Technik beschrieben. Dabei ist als Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zu werten, daß man nicht auf ein zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 0 367 339 beschriebenes zweistufiges Granuliertverfahren, in dem Granulate zunächst in einem Hochgeschwindigkeitsmischer und anschließend in einem langsamlaufenden Mischer und Granulator komprimiert werden, angewiesen ist, sondern unter Einsatz des wasserfrei gequollenen Polymers die verdichtende Granulation in nur einem Schritt vornehmen kann.

**[0033]** Erfindungsgemäße Mittel in Tablettenform können mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von beispielsweise  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1\,500 \cdot 10^5$  Pa hergestellt werden.

**[0034]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur bis  $35^\circ\text{C}$  liegen, in einer üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtung miteinander vermischt. Der Verdichtungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann mittels einer Extrusion des so erhaltenen Vorgemischs durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP 0 486 592 B1 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 beschrieben wird. Dabei wird das Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält in aller Regel ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck beziehungsweise unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Gemäß dem europäischen Patent EP 0 486 592 B1 zählen hierzu insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder (Fett-)Alkylsulfate, aber auch Polymere wie polymere Polycarboxylate. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es jedoch möglich, völlig auf derartige feste bekannte Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu verzichten, da die Funktion eines Gleitmittels von dem oben definierten Formgebungshilfsmittel wahrgenommen werden kann. Das Formgebungshilfsmittel verhindert oder verringert zumindest das Anstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischern/Granulatoren oder Walzen..

**[0035]** Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder beziehungsweise 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granuliertkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niederdruckextrudern, in der Kahl-Pressen oder im Bextruder® durchgeführt werden.

**[0036]** Es ist weiterhin bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Primärgranulat nach dem Verdichtungsschritt eventuell vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Körner erhalten werden können, falls diese nicht schon im ersten verdichtenden Formgebungsschritt entstehen. Falls gewünscht, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden.

**[0037]** Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

**[0038]** Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung des

Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

**[0039]** Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei - d.h. mit Ausnahme von Wasergehalten ("Verunreinigungen") der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei - durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozeß minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

**[0040]** Es hat sich herausgestellt, daß das Wiederauflöseverhalten von erfindungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmitteln im Gegensatz zu herkömmlich hergestellten Mitteln jetzt im wesentlichen nur noch von dem Löseverhalten der Einzelkomponenten abhängig ist; je mehr Komponenten enthalten sind, die relativ schnell löslich sind, desto schneller sind auch die fertigen Mittel löslich; je mehr relativ langsam lösliche Komponenten enthalten sind, desto langsamer lösen sich auch die Mittel. Unerwünschte Interaktionen während der Wiederauflösung wie Gelierungen etc. spielen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei Wasch- oder Reinigungsmitteln mit sehr hohen Dichten, beispielsweise oberhalb von 750 und 800 g/l, offensichtlich keine Rolle mehr. Die so hergestellten Mittel, Compounds und behandelten Rohstoffe weisen damit eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber derartigen Mitteln, Compounds und behandelten Rohstoffen auf, welche zwar dieselbe Endzusammensetzung aufweisen, aber nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, also nicht unter wasserfreien Bedingungen unter Einsatz eines wasserfrei gequollenen Polymeren als Formgebungshilfsmittel hergestellt wurden.

**[0041]** Das Löseverhalten des teilchenförmigen Waschoder Reinigungsmittels, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, ist nur noch von dem Löseverhalten der eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds abhängig. Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, geht die Anmelderin davon aus, daß dieses besondere Löseverhalten durch eine wabenähnliche Struktur der Teilchen bewirkt wird, wobei diese Waben mit Feststoff gefüllt sind.

**[0042]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Compounds und behandelte Rohstoffe, beispielsweise Buildergranulate, Bleichaktivatorgranulate oder Enzymgranulate. Insbesondere behandelte Rohstoffe zeigen eine erstaunlich hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser, vor allem dann, wenn der Rohstoff an sich in sehr fein verteilter, gegebenenfalls gemahlener Form eingesetzt wurde.

**[0043]** Mit besonderer Bevorzugung werden Basisgranulate, Compounds und behandelte Rohstoffe bereitgestellt, welche Kugelform beziehungsweise Perlenform aufweisen.

**[0044]** Das Schüttgewicht erfindungsgemäß hergestellter Verfahrensendprodukte liegt vorzugsweise oberhalb von 700 g/l, insbesondere zwischen 750 und 1000 g/l. Selbst wenn die Granulate mit anderen Inhaltsstoffen, welche niedrigere Schüttgewichte aufweisen, aufbereitet werden, sinkt das Schüttgewicht des Endprodukts nicht in dem Umfang, wie es normalerweise erwartet worden wäre. Es wird vermutet, daß angenähert kugelförmige Mittel und insbesondere Extrudate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, eher der Idealgestalt einer Kugel mit glatter, "verschmierter" Oberfläche ähneln als die nach herkömmlichen und insbesondere wäßrigen Verfahren hergestellten Mittel und Extrudate. Dadurch wird eine bessere Raumauffüllung erreicht, die zu einem höheren Schüttgewicht führt, selbst wenn Komponenten zugemischt werden, die weder Kugeistruktur noch ein derart hohes Schüttgewicht aufweisen.

**[0045]** Die erhaltenen teilchenförmigen Verfahrensendprodukte können entweder direkt als Waschoder Reinigungsmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, zum Beispiel Zeolithen, wodurch das Schüttgewicht gegebenenfalls weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen DE 195 24 287 und DE 195 47 457 dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch einen Agglomerationsschritt, wobei als Bindemittel die Formgebungshilfsmittel des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können. Zur ebenfalls möglichen Schmelzagglomeration der Feinanteile an die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulate wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen DE 195 24 287 A1 und DE 195 47 457 A1 verwiesen.

**[0046]** Unter Aufbereitung wird im allgemeinen verstanden, daß die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte als Compound dienen, zu denen andere Inhaltsstoffe, gegebenenfalls auch andere Compounds zugemischt werden. Hier sei auf die Beschreibungen der zitierten Patentanmeldungen und Patentschriften, insbesondere also auf das europäische Patent EP 0 486 592 B1 sowie die deutschen Patentanmeldungen DE 195

19 139, DE 195 24 287 und DE 195 47 457 verwiesen. Neben Enzymen, Bleichaktivatoren und Schauminhibitoren werden vor allem Salze wie Silikate (kristallin oder amorph) einschließlich Metasilikat, Carbonat, Bicarbonat, Sulfat, Bisulfat, Citrat oder andere Polycarboxylate, aber auch organische Säuren wie Citronensäure in der Aufbereitung zugemischt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß die Zumischkomponenten in granularer Form und mit einer

Teilchengrößenverteilung eingesetzt werden, die auf die Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäß hergestellten Mittel und Compounds abgestimmt ist.

**[0047]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein partikelförmiges Waschmittel bereitgestellt, das zu mindestens 80 Gew.-% aus erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffen besteht. Insbesondere besteht es zu mindestens 80 Gew.-% aus einem erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulat. Die restlichen Bestandteile können nach jedem bekannten Verfahren hergestellt und zugemischt worden sein. Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß auch diese restlichen Bestandteile, welche Compounds und/oder behandelte Rohstoffe sein können, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden. Insbesondere wird dadurch ermöglicht, Basisgranulate und restliche Bestandteile mit angenähert gleicher Rieselfähigkeit, Schüttgewicht, Größe und Teilchengrößenverteilung herzustellen. Es ist auch möglich, aus der Abmischung der erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffe mit den genannten restlichen Bestandteilen größere Formkörper, beispielsweise Tabletten, herzustellen. Als besondere Vorteil ist jedoch zu werten, daß es mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist, tatsächlich sämtliche Bestandteile eines kompletten Wasch- oder Reinigungsmittels als Vorgemisch einzusetzen und wasserfrei zu Kügelchen zu granulieren.

**[0048]** Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung der möglichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bestandteile.

**[0049]** Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und Inhaltsstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die vorzugsweise wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln beziehungsweise den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln enthalten sind. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

**[0050]** Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch  $\alpha$ -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die  $\alpha$ -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter der Bezeichnung DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens normalerweise nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Weitere bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte

Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauro-ride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

**[0051]** Die anionischen Tenside (inklusive der Seifen) können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln beziehungsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten beziehungsweise eingesetzt.

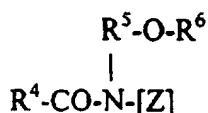
**[0052]** Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden, sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

**[0053]** Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0054]** Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R<sup>2</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.



**[0055]** Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



(II)

in der R<sup>4</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>5</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>6</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Niotenside sind C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanol-amide können geeignet sein. Die Menge derartiger nichtionischer Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0056]** Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 A1 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061 A1. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A/19955 beschrieben werden.

**[0057]** Außer den Tensiden gehören vor allem die anorganischen und organischen Buildersubstanzen zu den wichtigsten Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

**[0058]** Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. 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.

**[0059]** Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · yH<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline

Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. 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  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt. Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören 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 nm bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 44 00 024 A1 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0060]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

**[0061]** Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für den Zeolith sind auch Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 23 34 899, EP 0 026 529 und DE 35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung beziehungsweise Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{++}$  enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand beziehungsweise von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus US 3 966 629, EP 0 026 529 und EP 0 028 432 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

**[0062]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, 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. 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 mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Vorzugsweise werden diese Säuren, wenn sie im erfindungsgemäßen Vorgemisch eingesetzt und nicht nachträglich zugemischt werden, wasserfrei eingesetzt. Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere beziehungsweise 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. 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. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 292 A 1 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten von Oligosacchariden beispielsweise von derartigen Dextrinen handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharid-

rings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 232 202, EP 0 427 349, EP 0 472 042 und EP 0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 196 00 018. Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP 0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%. Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren beziehungsweise deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten liegt im üblichen Rahmen und beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol beziehungsweise Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren beziehungsweise deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE 195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0063]** Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten polymeren Ester der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure mit monomeren und/oder polymeren Diolen beziehungsweise deren Derivate, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

**[0064]** Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate wie die oben erwähnten löseverzögerten Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt, falls es nicht als Buildersubstanz eingesetzt werden soll, im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, kann ansonsten auch darüber liegen. Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 94/01222 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin beziehungsweise Glycinat erfolgt.

**[0065]** Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Bleichmittel

und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

**[0066]** Zur Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln können auch saure Salze oder leicht alkalische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder die obengenannten organischen Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Citronensäure, welche entweder nachträglich zugemischt (übliche Verfahrensweise) oder - in wasserfreier Form - im festen Vorgemisch eingesetzt wird.

**[0067]** 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 persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

**[0068]** Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren 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 Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylamide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononaoxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

**[0069]** Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $C_{18}$ - $C_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

**[0070]** Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

**[0071]** Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Cellulasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Auch Oxireduktasen sind geeignet. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder

in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

**[0072]** Zusätzlich zu den oben erwähnten Phosphonaten können die Mittel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), der Metaborsäure ( $\text{HBO}_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

**[0073]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0074]** Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

## Beispiele

### Beispiel 1

**[0075]** Die Mittel **E1** bis **E5** wie auch zum Vergleich die nicht erfindungsgemäßen Mittel **V1** und **V2** (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) wurden wie folgt hergestellt:

**[0076]** In einem Chargenmischer (Lödige® Pflugscharmischer 20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein Vorgemisch aus den in Tabelle 1 angegebenen Bestandteilen, wobei die Zugabe des nichtionischen Tensids in den Pulverstrom durch das Versprühen durch Düsen erfolgte, hergestellt. Danach wurde die Mischung noch 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Granulierkopf auf Temperaturen zwischen 50 °C und 65 °C vorgewärmt war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und bei dem in Tabelle 1 angegebenen jeweiligen Druck durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde eine Minute in einem markt gängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer® verrundet und gegebenenfalls mit einem feinteiligen Pulver überzogen.

**[0077]** Das Schüttgewicht der hergestellten Extrudate wie auch ihren jeweiligen Werte im unten beschriebenen Löslichkeitstest (L-Test) sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

**[0078]** Man erkennt, daß bei Verwendung der erfindungsgemäß wasserfrei gequollenen Polymere WQPI bis WQP 4, selbst wenn diese in geringeren Mengen eingesetzt werden als ein übliches Plastifizierungsmittel, bei deutlich (mindestens 30 %) niedrigeren Extrusionsdrücken qualitativ hochwertige Produkte erhalten werden.

**[0079]** Zur Bestimmung des Rückstands- beziehungsweise Löslichkeitsverhaltens (L-Test) wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut und 1,5 Minuten bei 30 °C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16 °d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgesehen. Das

**[0080]** Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelrückstand ausgewogen. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung; der Rückstand wird in Prozent als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

## EP 1 012 221 B1

**[0081]** Zum Vergleich wurde ein weiteres Mittel **V3** hergestellt, das dieselben Inhaltsstoffe im Endprodukt wie **E2** enthielt, bei dem aber das Copolymere nicht in wasserfrei gequollener Form, sondern als etwa 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung in das Verfahren eingebracht worden war. Das überschüssige Wasser wurde anschließend in einer Wirbelschicht weggetrocknet. Das Schüttgewicht des Extrudats **V3** lag bei 770 g/l, der L-Test ergab einen Wert von 28%.

Zusammensetzungen der sprühgetrockneten Pulver SP1 und SP2:

### **[0082]**

Sprühgetrocknetes Pulver 1 : 26,00 Gew.-% C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat  
8,50 Gew.-% Natriumcarbonat  
41,33 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz  
9,50 Gew.-% copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure  
1,00 Gew.-% Phosphonat  
12,00 Gew.-% Wasser  
0,42 Gew.-% optischer Aufheller  
Rest Salze aus Lösungen

Sprühgetrocknetes Pulver 2: 26,00 Gew.-% C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat  
42,83 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz  
5,50 Gew.-% copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure  
1,00 Gew.-% Phosphonat  
5,00 Gew.-% Natriumcarbonat  
6,00 Gew.-% Natriumsulfat  
12,00 Gew.-% Wasser  
0,42 Gew.-% optischer Aufheller  
Rest Salze aus Lösungen

Tabelle 1

| Zusammensetzung                                   | E1  | E2  | E3  | E4  | E5  | V1  | V2  |
|---------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sprühgetrocknetes Pulver 1                        | 62  | -   | 62  | 62  | 64  | 62  | -   |
| Sprühgetrocknetes Pulver 2                        | -   | 62  | -   | -   | -   | -   | 62  |
| C <sub>12/18</sub> -Fettalkohol + 7 EO            | 6   | 6   | 6   | 6   | 5   | 6   | 6   |
| Natriumperboratmonohydrat                         | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  |
| C <sub>12/18</sub> -Fettalkylsulfat <sup>a)</sup> | 7   | 7   | 7   | 7   | 6   | 7   | 7   |
| Salz-Compound <sup>b)</sup>                       | -   | -   | -   | -   | 7   | -   | -   |
| WQP 1 <sup>c)</sup>                               | 5   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| WQP 2 <sup>d)</sup>                               | -   | 5   | -   | -   | -   | -   | -   |
| WQP 3 <sup>e)</sup>                               | -   | -   | 5   | -   | -   | -   | -   |
| WQP 4 <sup>f)</sup>                               | -   | -   | -   | 4   | 6   | -   | -   |
| Polyethylenglykol (4000)                          | -   | -   | -   | -   | -   | 7,5 | 7,5 |
| Extrusionsdruck [bar]                             | 70  | 70  | 70  | 60  | 50  | 120 | 100 |
| Schüttgewicht [g/l]                               | 780 | 790 | 780 | 810 | 800 | 780 | 790 |
| L-Test                                            | 8   | 7   | 4   | 12  | 9   | 7   | 5   |

a) 92 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfatierte Anteile, 1,50 Gew.-% Wasser

b) Zusammensetzung 42,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 2,5 Gew.-% Natriumsilikat Modul 3,3, 45 Gew.-% Natriumsulfat, 10 Gew.-% Wasser

c) Mischung aus 10 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (Luviskol® K30, Hersteller BASF) und 90 Gew.-% Glycerin

d) Mischung aus 10 Gew.-% Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan® CP5, Hersteller BASF) und 90 Gew.-% Glycerin

e) Mischung aus 10 Gew.-% Stärkediphosphat und 90 Gew.-% Glycerin

f) Mischung aus 6 Gew.-% Hydroxypropylstärke und 94 Gew.-% Ethylenglykol

## Beispiel 2

**[0083]** In einem Pflugscharmischer mit Zerkacker (Hersteller Firma Lödige) wurden die in Tabelle 2 angegebenen Bestandteile (mit Ausnahme der wasserfrei gequollenen Polymere, WQP) mit der in Tabelle 2 angegebenen Temperatur (Temperatur "Rest") vorgelegt und miteinander vermischt, wobei zur Staubbindung das flüssige nichtionische Tensid als letzte Komponente eingetragen wurde. Anschließend wurde das jeweilige wasserfrei gequollene Polymer, welches die ebenfalls in Tabelle 2 angegebene Temperatur (Temperatur WQP) aufwies, zugemischt, woraufhin nach ca. 2 Minuten die agglomerierende Granulation des Materials begann. Nach weiteren 8 Minuten bis 10 Minuten Mischzeit wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Granulate G1 bis G11 mit den ebenfalls dort angegebenen Schüttgewichten und Löslichkeiten (Bestimmung wie in Beispiel 1) sowie mit den in Tabelle 3 angegebenen Korngrößenverteilungen erhalten. Besonders bemerkenswert ist, daß man sämtliche Bestandteile üblicher Waschmittelrezepturen, einschließlich Enzym-, Soil-release-polymer-, Schaumregulator- und Bleichaktivator(TAED)-Granulaten, einarbeiten kann (**G10** und **G11**)

Tabelle 2

| Zusammensetzung                                   | G1  | G2   | G3  | G4  | G5  | G6  | G7  | G8  | G9  | G10  | G11 |
|---------------------------------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| SP 1 <sup>a)</sup>                                | 55  | 56   | 60  | 58  | 60  | 58  | 59  | 52  | 52  | 45   | 45  |
| Na-perborat 1 H <sub>2</sub> O                    | 19  | 19   | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 17  | 18  | 15   | 15  |
| C <sub>12/18</sub> -Fettalkylsulfat <sup>a)</sup> | 7   | 7    | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 8    | 8   |
| Fettalkohol + 7 EO <sup>a)</sup>                  | 5   | 5    | 6   | 5   | 6   | 5   | 6   | 5   | 5   | 5    | 5   |
| Zeolith Na-A (Pulver)                             | 3   | 3    | -   | -   | -   | -   | -   | 3   | 3   | 3    | 3   |
| Enzymgranulat                                     | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 2    | 2   |
| Soil-release-Polymer-                             | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 1    | 1   |
| Schaumregulator                                   | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 4    | 4   |
| Bleichaktivator                                   | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 7    | 7   |
| Parfum                                            | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 1    | 1   |
| WQP 5 <sup>b)</sup>                               | -   | -    | -   | -   | -   | 10  | -   | -   | -   | -    | -   |
| WQP 4 <sup>c)</sup>                               | 11  | -    | 7   | 9   | 7   | -   | -   | 16  | -   | -    | -   |
| WQP 6 <sup>d)</sup>                               | -   | -    | -   | -   | -   | -   | 8   | -   | -   | -    | -   |
| WQP 7 <sup>e)</sup>                               | -   | 10   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 15  | 9    | 9   |
| Temperatur WQP                                    | 20  | 20   | 59  | 40  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20   | 68  |
| Temperatur "Rest"                                 | 20  | 20   | 20  | 20  | 58  | 20  | 20  | 45  | 45  | 20   | 68  |
| Schüttgewicht [g/l]                               | 661 | 650  | 710 | 690 | 740 | 680 | 690 | 783 | 790 | 748  | 730 |
| L-Test                                            | 7,6 | 15,9 | 3,9 | 7,9 | 7,6 | 4,3 | 6,8 | 5,4 | 5,4 | 10,0 | 5,5 |

a) Zusammensetzung wie in Beispiel 1

b) Mischung aus 4 Gew.-% Hydroxypropylstärke und 96 Gew.-% Ethylenglykol

c) Mischung aus 6 Gew.-% Hydroxypropylstärke und 94 Gew.-% Ethylenglykol wie in Beispiel 1

d) Mischung aus 8 Gew.-% Hydroxypropylstärke und 92 Gew.-% Ethylenglykol

e) Mischung aus 10 Gew.-% Hydroxypropylstärke und 90 Gew.-% Ethylenglykol

Tabelle 3:

| Siebanalyse zur Bestimmung der Korngrößenverteilung |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|-----------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
|                                                     | G1 | G2 | G3 | G4 | G5 | G6 | G7 | G8 | G9 | G10 | G11 |
| auf Sieb 1,6 mm [%]                                 | 16 | 16 | 3  | 6  | 7  | 7  | 8  | 9  | 5  | 5   | 5   |
| auf Sieb 1,25 mm [%]                                | 24 | 27 | 11 | 16 | 14 | 19 | 16 | 13 | 10 | 15  | 8   |
| auf Sieb 1,0 mm [%]                                 | 16 | 22 | 11 | 14 | 12 | 16 | 12 | 13 | 13 | 29  | 18  |

# EP 1 012 221 B1

Tabelle 3: (fortgesetzt)

| <b>Siebanalyse zur Bestimmung der Korngrößenverteilung</b> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |            |            |
|------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
|                                                            | <b>G1</b> | <b>G2</b> | <b>G3</b> | <b>G4</b> | <b>G5</b> | <b>G6</b> | <b>G7</b> | <b>G8</b> | <b>G9</b> | <b>G10</b> | <b>G11</b> |
| auf Sieb 0,8 mm [%]                                        | 21        | 21        | 23        | 22        | 22        | 24        | 24        | 22        | 16        | 28         | 26         |
| auf Sieb 0,4 mm [%]                                        | 19        | 13        | 47        | 38        | 41        | 29        | 38        | 39        | 49        | 22         | 40         |
| durch Sieb 0,4 mm [%]                                      | 4         | 1         | 5         | 4         | 4         | 5         | 2         | 4         | 7         | 1          | 3          |

## Beispiel 3

**[0084]** Zur Herstellung weitere granularer Waschmittel G12 bis G14 wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, wobei man jedoch anstelle des Pflugscharmischers einen Intensivmischer mit geneigtem Teller und einem Wirbler (Hersteller Fa. Eirich) als Granulationsvorrichtung verwendete.

Tabelle 4

| <b>Zusammensetzung</b>                               | <b>G12</b> | <b>G13</b> | <b>G14</b> |
|------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| SP 1 <sup>a)</sup>                                   | 47         | 47         | 45         |
| Na-perborat 1 H <sub>2</sub> O                       | 16         | 16         | 15         |
| C <sub>12/18</sub> -Fettalkylsulfat <sup>a)</sup>    | 8          | 8          | 8          |
| C <sub>12/18</sub> -Fettalkohol + 7 EO <sup>a)</sup> | 6          | 6          | 6          |
| Zeolith Na-A (Pulver)                                | 3          | 3          | 4          |
| Enzymgranulat                                        | 3          | 3          | 3          |
| Soil-release-Polymer                                 | 1          | 1          | 1          |
| Schaumregulator                                      | 4          | 4          | 4          |
| Bleichaktivator TAED                                 | 7          | 7          | -          |
| Bleichaktivator TAED <sup>b)</sup>                   | -          | -          | 7          |
| WQP 7 <sup>c)</sup>                                  | 5          | 5          | 7          |
| Temperatur WQP                                       | 20         | 48         | 20         |
| Temperatur "Rest"                                    | 20         | 48         | 20         |
| Schüttgewicht [g/l]                                  | 813        | 784        | 737        |
| L-Test                                               | 3,8        | 3,6        | 4,9        |

a) Zusammensetzung wie in Beispiel 1

b) Zumischung in der Aufbereitung

c) Zusammensetzung wie in Beispiel 2

Tabelle 5:

| <b>Siebanalyse zur Bestimmung der Korngrößenverteilung</b> |           |           |           |
|------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                                                            | <b>G1</b> | <b>G2</b> | <b>G3</b> |
| auf Sieb 1,6 mm [%]                                        | 4         | 5         | 5         |
| auf Sieb 1,25 mm [%]                                       | 8         | 10        | 13        |
| auf Sieb 1,0 mm [%]                                        | 12        | 15        | 20        |
| auf Sieb 0,8 mm [%]                                        | 17        | 17        | 20        |
| auf Sieb 0,4 mm [%]                                        | 47        | 41        | 35        |

Tabelle 5: (fortgesetzt)

| <b>Siebanalyse zur Bestimmung der Korngrößenverteilung</b> |           |           |           |
|------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                                                            | <b>G1</b> | <b>G2</b> | <b>G3</b> |
| durch Sieb 0,4 mm [%]                                      | 12        | 12        | 7         |

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln beziehungsweise Mehrstoffkomponenten oder behandelten Rohstoffen, die in Abmischung mit weiteren Inhaltsstoffen derartige Mittel ergeben, mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei man zunächst ein Vorgemisch herstellt, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoffe vorliegen, enthält, und anschließend dieses Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls daran anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und man ein unter den Formgebungsbedingungen, insbesondere auch bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar, flüssiges Formgebungshilfsmittel in Form eines in nichtwäßriger Lösung gequollenen Polymers einsetzt, wobei die nichtwäßrige Flüssigkeitskomponente des Formgebungshilfsmittels aus den folgenden bei Raumtemperatur flüssigen ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen mit Siedepunkten (bei 1 bar) über 80 °C ausgewählt wird: n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, s-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triäthylen- oder -propylenglykol oder deren Mischungen.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserfrei gequollene Polymer ein System aus nichtwäßriger Flüssigkeit und Polymer ist, welches bei Raumtemperatur bei Anwesenheit des Polymers eine mindestens 20-fach, insbesondere 300-fach bis 5000-fach höhere Viskosität aufweist als die nichtwäßrige Flüssigkeit alleine.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Viskosität des Formgebungshilfsmittels bei Raumtemperatur im Bereich von 200 mPas bis 10 000 mPas, insbesondere von 400 mPas bis 6 000 mPas liegt.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei 60 °C die Viskosität des Formgebungshilfsmittels im Bereich von 250 mPas bis 2 500 mPas liegt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nichtwäßrige Flüssigkeitskomponente des Formgebungshilfsmittels aus den bei Raumtemperatur flüssigen ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkohole mit Siedepunkten (bei 1 bar) über 120 °C ausgewählt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polymer, das in der wasserfreien Flüssigkeit zu einem gequollenen System führt, aus Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, den Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylalkohol, Xanthan, teilhydrolysierten Stärken, Alginaten, Amylopektin, Methyl-ether-, Hydroxyethyl-ether-, Hydroxypropyl-ether- und/oder Hydroxybutyl-ethergruppen-tragenden Stärken oder Cellulosen, phosphatierten Stärken wie Stärkedisphosphat, und anorganischen Polymere wie Schichtsilikaten sowie deren Mischungen ausgewählt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Formgebungshilfsmittel die Konzentration der Polymere in den wasserfreien Flüssigkeiten 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 12 Gew.-% beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Formgebungshilfsmittel, bezogen auf zu verdichtendes Vorgemisch, von 2 Gew.-% bis unter 20 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Formgebungshilfsmittel eingesetzt wird, welches sich in einer Konzentration von 8 g auf 1 l Wasser bei 30 °C innerhalb von 90 Sekunden

zumindest nahezu vollständig löst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% aufweist, wobei dieses Wasser nicht in freier Form vorliegt und vorzugsweise der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder Silikaten gebundenem Wasser nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 7 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die verdichtende Formgebung mit Hilfe eines Agglomerisationsschrittes vorgenommen wird, wobei man das Vorgemisch in einer dafür geeigneten Vorrichtung agglomerierend granuliert und das Formgebungshilfsmittel in Form des wasserfrei gequollenen Polymers die Rolle eines Bindemittels übernimmt.
12. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** daß man die festen Bestandteile des zu verdichtenden Vorgemischs in einem Granulator, als welcher auch ein Mischer zum Einsatz kommen kann, vorlegt, gegebenenfalls durch Zugabe eines flüssigen nichtionischen Tensides eventuell vorliegende Stäube bindet und das Formgebungshilfsmittel in den Granulator einbringt.
13. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Agglomerisationsprozeß in den Maschinen- und Betriebsparametern sowie Art und Menge des Formgebungshilfsmittels in Form des wasserfrei gequollenen Polymeren so geführt wird, daß sich räumlich zumindest annähernd kugelförmige (perlenförmige) Granulatkörner ergeben.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Formgebung durch Extrusion erfolgt, wobei das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich mittels eines rotierenden Abschlagmessers, vorzugsweise zu etwa kugelförmigen (perlenförmigen) bis zylindrischen Granulatkörnern, verkleinert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

## Claims

1. Process for the preparation of particulate detergents or cleaners or multi-substance components or treated raw materials which, in a mixture with further ingredients, produce compositions of this type, with bulk densities above 600 g/l by combining detergent or cleaner compounds and/or raw materials with simultaneous or subsequent shaping, where a premix is firstly prepared which comprises individual raw materials and/or compounds which are in the form of solids at room temperature and a pressure of 1 bar, and then this premix is converted to a particle with the use of compaction forces, and is optionally subsequently further treated or processed, **characterized in that** the premix is essentially anhydrous, and a shaping auxiliary which is liquid under the shaping conditions, in particular also at room temperature and a pressure of 1 bar in the form of a polymer swollen in a nonaqueous solution is used, where the nonaqueous liquid component of the shaping auxiliary is chosen from the following mono-, di- or trihydric alcohols which are liquid at room temperature and have boiling points (at 1 bar) above 80°C: n- propanol, isopropanol, n-butanol, s-butanol, isobutanol, ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propylene glycol, glycerol, di- or triethylene or -propylene glycol or mixtures thereof.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the anhydrously swollen polymer is a system of nonaqueous liquid and polymer which, at room temperature, in the presence of the polymer has an at least 20-fold, in particular 300-fold to 5000-fold, higher viscosity than the nonaqueous liquid on its own.
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the viscosity of the shaping auxiliary at room temperature is in the range from 200 mPas to 10 000 mPas, in particular from 400 mPas to 6000 mPas.
4. Process according to Claim 3, **characterized in that**, at 60°C, the viscosity of the shaping auxiliary is in the range from 250 mPas to 2500 mPas.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the nonaqueous liquid component of the shaping

auxiliary is chosen from the mono-, di- or trihydric alcohols which are liquid at room temperature and have boiling points (at 1 bar) above 120°C.

6. Process according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the polymer which leads to a swollen system in the anhydrous liquid is chosen from polyvinylpyrrolidone, polyacrylic acid, the copolymers of acrylic acid and maleic acid, polyvinyl alcohol, xanthan, partially hydrolyzed starches, alginates, amylopectin, celluloses or starches carrying methyl ether, hydroxyethyl ether, hydroxypropyl ether and/or hydroxybutyl ether groups, phosphated starches, such as starch diphosphate, and inorganic polymers, such as sheet silicates, and mixtures thereof.
7. Process according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that**, in the shaping auxiliary, the concentration of the polymers in the anhydrous liquids is 5% by weight to 20% by weight, in particular 6% by weight to 12% by weight.
8. Process according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the content of shaping auxiliaries, based on the premix to be compacted, is from 2% by weight to less than 20% by weight, in particular from 3% by weight to 10% by weight.
9. Process according to one of Claims 1 to 9, **characterized in that** a shaping auxiliary is used which dissolves at least virtually completely in a concentration of 8 g per 1 litre of water at 30°C within 90 seconds.
10. Process according to one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the premix has a total water content of not more than 15% by weight, where this water is not present in free form and preferably the content of water not bonded to zeolite and/or silicates is not more than 10% by weight and in particular less than 7% by weight.
11. Process according to one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the compacting shaping is carried out using an agglomeration step, where the premix is granulated by agglomeration in a device suitable for this purpose and the shaping auxiliary, in the form of the anhydrously swollen polymer, takes on the role of a binder.
12. Process according to Claim 12, **characterized in that** the solid constituents of the premix to be compacted are initially introduced into a granulator, as which a mixer may also be used, any dusts present are bound, where necessary by adding a liquid nonionic surfactant, and the shaping auxiliary is introduced into the granulator.
13. Process according to Claim 12 or 13, **characterized in that** the agglomeration process is carried out with regard to the machine and operating parameters, and also the type and amount of shaping auxiliary in the form of the anhydrously swollen polymer such that spatially at least approximately spherical (bead-like) granulate particles are produced.
14. Process according to one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the shaping takes place by extrusion, where the premix is compacted under pressure, plasticized, extruded in the form of fine strands through the perforated die plate in the extruder head and finally comminuted by means of a rotating chopping knife, preferably to give approximately spherical (bead-like) to cylindrical granulate particles.
15. Process according to one of Claims 1 to 15, **characterized in that** a premix with a relatively broad particle size distribution and relatively high proportions of fines is converted to an end product with a relatively narrow particle size distribution and relatively low proportions of fines.

## Revendications

1. Procédé pour la préparation d'agents de lavage ou de nettoyage sous forme de particules ou de composants à plusieurs substances ou de matières premières traitées, qui résultent en ces agents par mélange avec d'autres constituants, présentant des densités apparentes supérieures à 600 g/l par assemblage de composés et/ou de matières premières d'agents de lavage ou de nettoyage avec façonnage simultané ou consécutif, en réalisant d'abord un prémélange qui contient les différentes matières premières et/ou composés, qui se trouvent sous forme de solides à température ambiante et à une pression de 1 bar, puis en transformant ce prémélange en utilisant des forces de compactage en un granulat, puis en le transformant ou en le traitant le cas échéant consécutivement, **caractérisé en ce que** le prémélange est essentiellement anhydre et on utilise un adjuvant de façonnage liquide dans les conditions de façonnage, en particulier également à température ambiante et à une pression de 1 bar, sous forme d'un polymère gonflé dans une solution non aqueuse, le composant liquide non aqueux de l'adjuvant

de façonnage étant choisi parmi les alcools monovalents, divalents ou trivalents, liquides à température ambiante, présentant des points d'ébullition supérieurs à 80°C (à 1 bar) suivants : n-propanol, iso-propanol, n-butanol, s-butanol, iso-butanol, éthylèneglycol, 1,2-propylèneglycol ou 1,3-propylèneglycol, glycérol, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol dipropylèneglycol ou tripropylèneglycol ou leurs mélanges.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le polymère gonflé anhydre est un système d'un liquide non aqueux et d'un polymère qui présente, à température ambiante, en présence du polymère, une viscosité au moins 20 fois supérieure, en particulier 300 à 5000 fois supérieure, au liquide non aqueux seul.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la viscosité de l'adjuvant de façonnage à température ambiante se situe dans la plage de 200 mPa.s à 10000 mPa.s, en particulier de 400 mPa.s à 6000 mPa.s.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce qu'à** 60°C, la viscosité de l'adjuvant de façonnage se situe dans la plage de 250 mPa.s à 2500 mPa.s.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le composant liquide non aqueux de l'adjuvant de façonnage est choisi parmi les alcools monovalents, divalents ou trivalents liquides à température ambiante présentant des points d'ébullition supérieurs à 120°C (à 1 bar).
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le polymère qui conduit à un système gonflé dans le liquide anhydre est choisi parmi la polyvinylpyrrolidone, le poly(acide acrylique), les copolymères de l'acide acrylique et de l'acide maléique, le poly(alcool vinylique), le xanthane, les amidons partiellement hydrolysés, les alginates, l'amylopectine, les amidons ou celluloses portant des groupes méthyléther, hydroxyéthyléther, hydroxypropyléther et/ou hydroxybutyléther, les amidons phosphatés tels que le diphosphate d'amidon et les polymères inorganiques tels que les silicates à couches ainsi que leurs mélanges.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** dans l'adjuvant de façonnage, la concentration en polymère dans les liquides anhydres est de 5% en poids à 20% en poids, en particulier de 6% en poids à 12% en poids.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la teneur en agent de façonnage, par rapport au prémélange à compacter, est de 2% en poids à moins de 20% en poids, en particulier de 3% en poids à 10% en poids.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'on** utilise un adjuvant de façonnage qui se dissout au moins de manière quasiment complète en une concentration de 8 g par litre d'eau à 30°C en moins de 90 secondes.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le prémélange présente au total une teneur en eau qui n'est pas supérieure à 15% en poids, cette eau ne se trouvant pas sous forme libre et la teneur en eau qui n'est pas liée à une zéolithe et/ou à des silicates n'est de préférence pas supérieure à 10% en poids et en particulier inférieure à 7% en poids.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le façonnage compactant est réalisé à l'aide d'une étape d'agglomération, le prémélange étant granulé par agglomération dans un dispositif approprié à cet effet et l'adjuvant de façonnage, sous forme du polymère gonflé anhydre, ayant le rôle d'un liant.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'on** dispose au préalable les constituants solides du prémélange à compacter dans un granulateur, pour lequel on peut également utiliser un mélangeur, on lie le cas échéant la poussière qui existe éventuellement par addition d'un agent tensioactif non ionique liquide et on introduit l'adjuvant de façonnage dans le granulateur.
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que** le processus d'agglomération est réalisé, en ce qui concerne les paramètres de la machine et de fonctionnement, ainsi que le type et la quantité de l'adjuvant de façonnage sous forme du polymère gonflé anhydre, de telle manière qu'on obtient des grains granulés à forme au moins quasiment sphérique dans l'espace (en forme de perles).
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le façonnage est réalisé par

## EP 1 012 221 B1

extrusion, le prémélange étant compacté sous pression, plastifié, extrudé sous forme de brins fins via la plaque de filière à trous dans la tête de l'extrudeuse et ensuite broyé au moyen d'un couteau rotatif, de préférence sous forme de grains granulés environ sphériques (sous forme de perles) à cylindriques.

- 5    **15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'un** prémélange présentant une répartition granulométrique relativement large et des proportions relativement élevées en grains fins est transformé en un produit fini présentant une répartition granulométrique relativement étroite et des proportions de grains fins relativement faibles.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55