(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 368 645 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.10.2019 Patentblatt 2019/42

(21) Anmeldenummer: **16785417.3**

(22) Anmeldetag: **18.10.2016**

(51) Int Cl.:
C11D 1/722 *(2006.01)* ***C11D 1/72*** *(2006.01)*
C11D 3/12 *(2006.01)* ***C11D 3/33*** *(2006.01)*
C11D 11/00 *(2006.01)* ***C11D 17/06*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/074920

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/071984 (04.05.2017 Gazette 2017/18)

(54) **GRANULATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG**

GRANULATES, METHOD FOR THEIR MANUFACTURE AND THEIR APPLICATION

GRANULES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEUR UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **26.10.2015 EP 15191376**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.09.2018 Patentblatt 2018/36

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Erfinder:
- **ESKUCHEN, Rainer**
  40764 Langenfeld (DE)
- **SCHUETZ, Robert**
  47918 Toenisvorst (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 306 422
WO-A2-01/48131
DE-A1-102007 019 458
DE-A1-102011 084 934

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

EP 3 368 645 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer bei bis zu einer Temperatur von mindestens 60°C festen Formulierung, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) mindestens ein nicht-ionisches Tensid der allgemeinen Formel (I)

$$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 ist gewählt aus C_4-C_{20}-Alkyl,
R^2 ist gewählt aus C_8-C_{20}-Alkyl,
AO sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus C_2-C_4-Alkylen,
x liegt im Bereich von 5 bis 100,

(b) mit mindestens einem zweiten Stoff, gewählt aus Polyethylenglykol und nicht-ionischen Tensiden, die von Tensiden der Formel (I) verschieden sind,
im aufgeschmolzenen Zustand mischt,
konfektioniert,
im festen Zustand mit

(c) Kieselsäure oder Silikat und

(d) mindestens einem Hilfsmittel, gewählt aus Alkalimetallzitrat, Alkalimetallcarbonat oder mindestens einem Chelatbildner, gewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

$$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^3 ist gewählt aus C_1-C_4-Alkyl, Phenyl, Benzyl, CH_2OH und $CH_2CH_2COOM^1$,
M^1 ist ein Alkalimetall oder eine Kombination von mindestens zwei Alkalimetallen,
in einer Mühle vermischt und vermahlt.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Granulate und ihre Verwendung. Tensidgranulate enthaltend nichtionische Tenside vom Typ der Hydroxymischether sind aus WO/0148131 A2 bekannt. DE102011084934 A1 offenbart maschinelles Geschirrspülmittel, dass mindestens ein nichtionisches Tensid sowie ein Gerüststoffverbindung ausgewählt aus MGDA, GLDA und EDDS enthält.

[0003] Tenside finden zahlreiche Anwendungen, beispielsweise auf dem Sektor der Wasch- und Reinigungsmittel. Bestimmte nicht-ionische Tenside haben dabei eine Bedeutung als sogenannte Klarspültenside gewonnen, beispielsweise für Maschinengeschirrspülmittel, kurz auch häufig als ADW für englisch "automatic dishwashing" bezeichnet. Darunter sind insbesondere zahlreiche Vertreter der sogenannten HME zu nennen, wobei HME für Hydroxy-Mischether steht. Die Formulierung von Hydroxymischethern ist jedoch anspruchsvoll, insbesondere in festen Formulierungen, die als Zwischen- oder Endprodukte dienen.

[0004] Zahlreiche Hydroxymischether sind wachsartig aussehende Substanzen mit einem Schmelzpunkt von unter 60°C, unter 50°C oder sogar unter 35°C. Sie sind in der Lage, unterkühlte Schmelzen zu bilden, die auch nach langer Zeit nur eine geringe Neigung zum Kristallisieren zeigen. Einige Hydroxymischether sind hygroskopisch zeigen und darüber hinaus - insbesondere bei geringer Partikelgröße - eine Tendenz zum Kleben. Zwar kann man die Lagerstabilität durch Zugabe eines sogenannten Anti-Caking-Mittels verbessern. Diese sind aber in vielen Fällen nicht kompatibel mit anderen Ingredienzien von Spülmaschinenformulierungen.

[0005] Feste Formulierungen, beispielsweise Pulver Granulate, die Hydroxymischether enthalten, können in einigen Fällen zum Verkleben oder Verbacken neigen. Bei Pulvern oder Granulaten, die als Zwischenprodukte dienen, führt ein derartiges Verkleben oder Verbacken dazu, dass die Weiterverarbeitung schwierig wird. Bei Pulvern oder Granulaten, die als Endprodukte dienen, also an den Verbraucher geliefert werden sollen, führt ein derartiges Verkleben oder Verbacken zu negativen Rückmeldungen.

[0006] Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das feste Formulierungen hergestellt werden können, die einen Hydroxymethylmischether enthalten und die leicht weiterzuverarbeiten sind. Es bestand weiterhin die

Aufgabe, feste Formulierungen hergestellt werden können, die einen Hydroxymethylmischether enthalten und die leicht weiterzuverarbeiten sind.

[0007] Dementsprechend wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch als erfindungsgemäßes Verfahren bezeichnet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein Verfahren zur Herstellung einer bei bis zu einer Temperatur von mindestens 60°C festen Formulierung. Dabei kann man den Schmelzpunkt beispielsweise durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmen, vorteilhaft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10K/min ±1K/min; Einwaage 6-7 mg; Spülgas 3 l N_2/h, A-Messtiegel, offen).

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst mehrere Schritte. Dazu geht das erfindungsgemäße Verfahren aus von mindestens einem nicht-ionischen Tensid der allgemeinen Formel (I), das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch Komponente (a) genannt werden kann,

$$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 ist gewählt aus C_4-C_{20}-Alkyl, vorzugsweise n-C_4-C_{20}-Alkyl. Beispiele sind n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-tetradecyl, iso-tetradecyl, stearyl, palmityl, und n-Eicosyl. Bevorzugte Beispiele sind n-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-tetradecyl, stearyl, palmityl, und n-Eicosyl. Besonders bevorzugte Beispiele sind n-Octyl und n-Decyl.

[0009] R^2 ist gewählt aus C_8-C_{20}-Alkyl, bevorzugt n-C_8-C_{20}-Alkyl, wobei als Beispiele n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, iso-$C_{11}H_{23}$, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-tetradecyl, iso-tetradecyl, stearyl, palmityl, und n-Eicosyl genannt seien. Bevorzugte Beispiele sind n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, iso-$C_{11}H_{23}$, n-Dodecyl, is-Dodecyl, n-Tetradecyl, Stearyl, Palmityl und n-Eicosyl. Besonders bevorzugte Beispiele sind iso-$C_{11}H_{23}$.

[0010] AO sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus C_2-C_4-Alkylen, beispielsweise CH_2-CH_2-O, $(CH_2)_3$-O, $(CH_2)_4$-O, $CH_2CH(CH_3)$-O, $CH(CH_3)$-CH_2-O- und $CH_2CH(n\text{-}C_3H_7)$-O. Besonders bevorzugt ist AO jeweils gleich und CH_2-CH_2-O, kurz auch "EO".

[0011] x liegt im Bereich von 5 bis 100, bevorzugt 5 bis 60, noch mehr bevorzugt 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40.

[0012] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist $(AO)_x$ gewählt aus $(CH_2CH_2O)_{x1}$, wobei x1 im Bereich von 1 bis 50 liegt.

[0013] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist $(AO)_x$ gewählt aus -$(CH_2CH_2O)_{x2}$-$(CH_2CH(CH_3)\text{-}O)_{x3}$ und -$(CH_2CH_2O)_{x2}$-$(CH(CH_3)CH_2\text{-}O)_{x3}$, wobei x2 und x3 gleich oder verschieden sein können und jeweils im Bereich von 1 bis 30 liegen.

[0014] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist $(AO)_x$ gewählt aus -$(CH_2CH_2O)_{x4}$, wobei x4 im Bereich von 10 bis 50 liegt, AO jeweils EO ist, und R^1 und R^2 jeweils aus C_8-C_{14}-Alkyl gewählt werden.

[0015] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind x bzw. x1 bzw. x2 bzw. x3 bzw. x4 jeweils als Mittelwerte zu verstehen, wobei das Zahlenmittel bevorzugt ist. Daher können sich x oder x1 oder x2 oder x3 oder x4 - so vorhanden - eine nicht-ganze Zahl sein, obwohl einzelne Moleküle jeweils eine ganze Zahl an AO-Einheiten aufweisen.

[0016] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Variablen wie folgt gewählt: R^1 ist n-C_8-C_{10}-Alkyl, R^2 ist C_8-C_{12}-Alkyl, geradkettig oder als iso-C_8-C_{12}-Alkyl, x ist im Bereich von 20 bis 25.

[0017] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat Komponente (a) einen Schmelzpunkt im Bereich von 30 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 55°C. Den Schmelzpunkt von Komponente (a) kann man wie oben genannt messen.

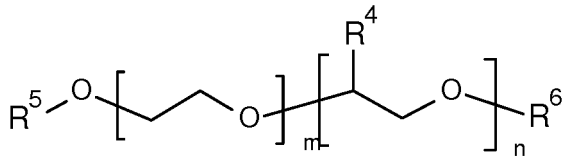
[0018] Komponente (a) mischt man mit

(b) mindestens einem zweiten Stoff, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Komponente (b) genannt, und der gewählt ist aus Polyethylenglykol und nicht-ionischen Tensiden, die von Tensiden der Formel (I) verschieden sind.

[0019] Beispiele für Polyethylenglykol sind Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 50.000 g/mol, bevorzugt 2.000 bis 20.000 g/mol.

[0020] Beispiele für nicht-ionische Tenside, die von Komponente (a) verschieden sind, sind Alkoholalkoxylate, Di- und Multiblockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid und Umsetzungsprodukte von Sorbitan mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, weiterhin Alkylglycoside.

[0021] Bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



(III)

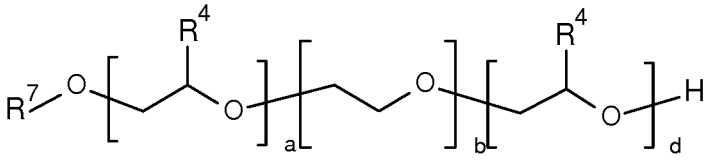
in der die Variablen wie folgt definiert sind:

R^4 gewählt aus linearem C_1-C_4-Alkyl, bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,
R^5 gewählt aus C_8-C_{22}-Alkyl, beispielsweise n-C_8H_{17}, n-$C_{10}F_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$, n-$C_{14}H_{29}$, n-$C_{16}H_{33}$ oder n-$C_{18}H_{37}$,
R^6 gewählt aus C_1-C_{10}-Alkyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl oder iso-Decyl,

[0022] m und n liegen im Bereich von null bis 300, wobei die Summe von n und m mindestens eins beträgt. Bevorzugt ist m im Bereich von 1 bis 100 und n im Bereich von 0 bis 30.

[0023] Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Blockcopolymere oder statistische Copolymere handeln, bevorzugt sind Blockcopolymere.

[0024] Andere bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

in der die Variablen wie folgt definiert sind:

R^4 gleich oder verschieden und gewählt aus linearem C_1-C_4-Alkyl, bevorzugt jeweils gleich und Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,

R^7 gewählt aus C_6-C_{20}-Alkyl, insbesondere n-C_8H_{17}, n-$C_{10}H_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$, n-$C_{14}H_{29}$, n-$C_{16}H_{33}$, n-$C_{18}H_{37}$.

a ist eine Zahl im Bereich von 1 bis 6,

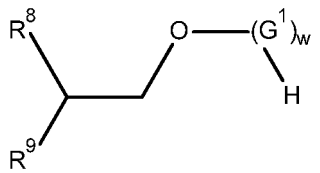
b ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 20,

d ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 25.

[0025] Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) um Blockcopolymere oder statistische Copolymere handeln, bevorzugt sind Blockcopolymere.

[0026] Weitere geeignete nicht-ionische Tenside sind gewählt aus Di- und Multiblockcopolymeren, aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Weitere geeignete nicht-ionische Tenside sind gewählt aus ethoxylierten oder propoxylierten Sorbitanestern und Isosorbitestern. Weitere geeignete nicht-ionische Tenside sind gewählt aus Di-Fettsäureestern von Polyethylenglykol, beispielsweise zweifach mit Stearinsäure verestertes Polyethylenglykol mit einen mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 1500 bis 2500 g/mol.

[0027] Beispiele für Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



(VI)

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R^8 ist Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl, bevorzugt sind Ethyl, n-Propyl und Isopropyl sowie Wasserstoff,
R^9 ist $-(CH_2)_2-R^8$,
G^1 ist gewählt aus Monosacchariden mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Glucose und Xylose,
w ist im Bereich von 1,1 bis 4, wobei w ein Mittelwert ist, insbesondere das Zahlenmittel. Bevorzugt liegt w im Bereich von 1,1 bis 2 und besonders bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,8. Es ist bevorzugt, w durch Hochtemperatur-Gaschromatography (HTGC) zu bestimmen.

[0028] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat Komponente (b) einen Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 70°C, bevorzugt 50 bis 65°C. Den Schmelzpunkt von Komponente (b) kann man ebenfalls durch dynamische DSC messen.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt der Schmelzpunkt von Komponente (a) unter demjenigen der Komponente (b).

[0030] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mischt man zunächst Komponente (a) und (b) im aufgeschmolzenen Zustand. Die Temperatur zum Mischen wählt man so, dass die niedriger schmelzende Komponente - also Komponente (b) oder vorzugsweise Komponente (a) - im geschmolzenen Zustand vorliegt. Die jeweils höher schmelzende Komponente kann im festen oder geschmolzenen Zustand vorliegen. Bevorzugt mischt man Komponente (a) und Komponente (b) in den Anteilen, die für betreffende Formulierung vorgesehen sind.

[0031] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Komponente (a) während des Mischens aufgeschmolzen.

[0032] Man mischt Komponente (a) und Komponente (b) so lange, bis man optisch - mit dem unbewaffneten Auge, also ohne optische Hilfsmittel - eine homogene Mischung wahrnimmt.

[0033] Vorzugsweise mischt man Komponente (a) und Komponente (b) bei einer Temperatur, die mindestens 5 °C oberhalb des Schmelzpunkts von Komponente (a) liegt, besonders bevorzugt mindestens 10°C.

[0034] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mischt man Komponente (a) und Komponente (b) bei einer Temperatur, die mindestens 5°C oberhalb derjenigen Temperatur liegt, bei der die höherschmelzende Komponente schmilzt.

[0035] Zur Bewirkung des Mischvorgangs kann man so vorgehen, dass man Komponenten (a) und (b) in fester Form in einem Mischgefäß vorlegt und unter Mischen - beispielsweise Schütteln oder vorzugsweise unter Rühren - aufheizt, bis die jeweils niedriger schmelzende Komponente aufgeschmolzen ist. Danach setzt man das Mischen fort, bis man mit unbewaffnetem Auge eine homogene Mischung wahrnimmt, also weder separate Partikel noch Schlieren erkennen kann.

[0036] Beispiele für geeignete Mischgefäße sind Rührgefäße wie beispielsweise Rührreaktoren und Rührkessel.

[0037] In einem folgenden Schritt konfektioniert man die im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Mischung. Darunter soll im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verstanden werden, dass man die Mischung aus dem ersten Schritt so bearbeitet, dass sie in feste Partikel mit den gewünschten Abmessungen überführt wird. Bevorzugte Beispiele sind Pastillierungen, Verschuppungen, Vermahlungen und Kombinationen von mindestens zwei der vorhergehenden Maßnahmen. Wünscht man die im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältliche Mischung zu vermahlen, so lässt man sie zuvor erstarren.

[0038] Pastillieren kann man beispielsweise, indem man eine im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Mischung in eine Form mit entsprechenden Mulden gießt und die Mischung in der entsprechenden Form erkalten lässt. Anschließend entfernt man die erkaltete Mischung - eben die Pastillen - aus der Form und gießt erneut Mischung in die Form. In einer anderen Ausführungsform wählt man Kühlbänder zum Pastillieren. Pastillen können beispielsweise einen Durchmesser im Bereich von 4 bis 10 mm aufweisen.

[0039] Verschuppen kann man beispielsweise, indem man eine Schuppenwalze verwendet. Die Größe der Schuppen kann von den Produkteigenschaften und den Maschineneinstellungen abhängen. In der Regel erhält man unregelmäßig geformte Schuppen. Als mittlere Abmessungen sind beispielsweise Längen im Bereich von 1 mm bis 2 cm, Breiten von 1 mm bis 1,5 cm und Dicken im Bereich von 0,5 mm bis 3 mm geeignet.

[0040] Beispiele für besonders gut geeignete Geräte zum Vermahlen sind Schlagmühlen und Schneidemühlen. Beim Vermischen in einer Mühle vermahlt man gleichzeitig.

[0041] Man erhält eine konfektionierte und bei Zimmertemperatur feste Mischung von Komponente (a) und Komponente (b).

[0042] Im nächsten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens vermischt man in einer Mühle die konfektionierte und bei Zimmertemperatur feste Mischung von Komponente (a) und Komponente

(b) im festen Zustand mit

(c) Kieselsäure oder Silikat, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Kieselsäure (c) bzw. Silikat (c) oder allgemeiner Komponente (c) genannt, und

(d) mindestens einem Hilfsmittel, kurz auch als Hilfsmittel (d) oder Komponente (d) bezeichnet, wobei Komponente (d) gewählt wird aus Alkalimetallzitrat, beispielsweise Trinatriumzitrat, Alkalimetallcarbonat wie beispielsweise Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat, oder mindestens einem Chelatbildner, gewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

$$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^3 ist gewählt aus C_1-C_4-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, bevorzugt sind Methyl, sec.-Butyl und Isobutyl und ganz besonders bevorzugt ist R^3 Methyl; weiterhin Phenyl, Benzyl, CH_2OH und $CH_2CH_2COOM^1$,

M^1 ist ein Alkalimetall oder eine Kombination von mindestens zwei Alkalimetallen, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, bevorzugt sind Kalium, Natrium und Kombinationen von Kalium und Natrium, beispielsweise in einem Molverhältnis im Bereich von 1:2 bis 2:1, und ganz besonders bevorzugt ist M^1 Natrium.

[0043] Kieselsäure (c) kann man wählen aus Fällungskieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren.

[0044] Beispiele für Silikate (c) sind Natriumdisilikat und Natriummetasilikat, Zeolithe und Schichtsilikate, insbesondere solche der Formel α-$Na_2Si_2O_5$, β-$Na_2Si_2O_5$ und δ-$Na_2Si_2O_5$.

[0045] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als Hilfsmittel (c) entweder zwei verschiedene Kieselgele oder zwei verschiedene Silikate ein. Verschiedene Kieselgele bzw. verschiedene Silikate können sich jeweils in Partikelgröße, Oberflächenazidität oder Kristallstruktur unterscheiden.

[0046] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als Hilfsmittel (c) eine Kieselsäure und ein Silikat ein.

[0047] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man nur ein Hilfsmittel (c) ein.

[0048] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat Kieselsäure (c) einen mittleren Partikeldurchmesser (Volumenmittel) im Bereich von 5 bis 100 μm, bevorzugt 5 μm bis höchstens 20 μm, bestimmt durch Laser-Beugung nach ISO 13320-1 (2009).

[0049] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat Silikat (c) einen mittleren Partikeldurchmesser (Volumenmittel) im Bereich von 5 μm bis höchstens 20 μm, bestimmt durch Laser-Beugung nach ISO 13320-1 (2009).

[0050] Beim Vermischen findet ein Vermahlen statt.

[0051] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Mühlen für den dritten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens aus Mühlen mit einem verhältnismäßig geringen Energieeintrag. Bevorzugt sind Schlag- und Schneidemühlen.

[0052] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Anteil an Komponente (b) mindestens so hoch ist wie der Anteil an nicht-ionischem Tensid der allgemeinen Formel (I).

[0053] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man für das erfindungsgemäße Verfahren die Mengenverhältnisse wie folgt:

(a) im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% nicht-ionisches Tensid der allgemeinen Formel (I),
(b) insgesamt im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% Komponente (b),
(c) insgesamt 1 bis 5 Gew.-% Kieselsäure oder Silikat, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, und
(d) insgesamt im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% Komponente (d), bevorzugt 42 bis 60 Gew.-%.

[0054] Man erhält ein gut rieselfähiges Granulat. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Granulate sind leicht zu verarbeiten, beispielsweise zu Tabletten ("Tabs") für ADW und zu Klarspültabs für ADW. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Granulate sind wenig hygroskopisch und neigen weniger zum Verkleben oder Verbacken.

[0055] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft Granulate, kurz auch als erfindungsgemäße Granulate bezeichnet. Erfindungsgemäße Granulate weisen einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5 bis 1,6 mm auf und enthalten

(a) im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% nicht-ionisches Tensid der allgemeinen Formel (I),

$$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 ist gewählt aus C_4-C_{20}-Alkyl,
R^2 ist gewählt aus C_8-C_{20}-Alkyl,
AO sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus C_2-C_4-Alkylen,
x liegt im Bereich von 5 bis 100,

(b) insgesamt im Bereich von 5 bis 25 Gew.-% zweiter Stoff, gewählt aus Polyethylenglykol und nicht-ionischen Tensiden, die von Tensiden der Formel (I) verschieden sind
(c) insgesamt 1 bis 5 Gew.-% Kieselsäure oder Silikat, und
(d) insgesamt im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% Hilfsmittel, gewählt aus Alkalimetallzitrat, Alkalimetallcarbonat oder mindestens einem Chelatbildner, gewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

$$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^3 ist gewählt aus C_1-C_4-Alkyl, Phenyl, Benzyl, CH_2OH und $CH_2CH_2COOM^1$,
M^1 ist ein Alkalimetall oder eine Kombination von mindestens zwei Alkalimetallen,

wobei erfindungsgemäßes Granulat bei einer Temperatur von bis zu 60°C fest ist.

[0056] Komponenten (a), (b), (c) und (d) sind vorstehend näher beschrieben.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist erfindungsgemäßes Granulat eine Partikeldurchmesserverteilung wie folgt auf: d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,8 mm, $d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,4 bis 1,8 mm und n liegt im Bereich von 0,7 bis 10, bestimmt jeweils mit Hilfe einer Siebanalyse nach DIN ISO 3310-1 (1992) und Auswertung gemäß DIN 66145 (1976).

[0058] Erfindungsgemäße Granulate lassen sich zu Spülmaschinentabs und insbesondere zu Klarspültabs, aber auch zu Klarspülmittel für einen Geschirrspülautomaten oder als Komponente fr ein x-in-1-Gerschirrspülmittel, beispielsweise ein 2-in-1-Geschirrspülmitel oder ein 3-in-1-Geschirrspülmittel weiterverarbeiten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen Granulats als oder zur Herstellung eines Klarspülmittels. In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Klarspülmittel um ein Klarspülmittel für einen Geschirrspülautomaten oder um eine Komponente für ein x-in-1-Geschirrspülmittel, beispielsweise ein 2-in-1-Geschirrspülmitel oder ein 3-in-1-Geschirrspülmittel.

[0059] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man erfindungsgemäßes Granulat ohne weitere Zusätze als Klarspüler in einer Geschirrspülmaschine einsetzen, insbesondere in x.in-1-Geschirrspülern. In einer anderen Ausführungsform setzt man noch mindestens einen Zusatz hinzu, gewählt aus Wasser und Säuren, beispielsweise Zitronensäure.

[0060] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele weiter erläutert.

[0061] Schmelzpunkte wurden durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt, Aufheizgeschwindigkeit von 10K/min ±1K/min; Einwaage 6-7 mg; Spülgas 3 l N_2/h, Al-Messtiegel, offen

Verwendete Komponenten:

[0062]

(a.1): n-C_8H_{17}-CH(OH)-CH_2-$(AO)_{22}$-iso-$C_{11}H_{23}$, Schmelzpunkt: 32°C
(b.1): Polyethylenglykol, M_w 4.000 g/mol
(c.1): Fällungskieselsäure, mittlerer Partikeldurchmesser d50: 13,5 µm (Laserbeugung), Oberfläche nach BET: 190 m^2/g, bestimmt durch Stickstoffadsorption ISO 92777. (c.1) ist kommerziell erhältlich als Sipernat® 22 S
(d.1): Trinatriumsalz der Zitronensäure als Dihydrat

[0063] Die Herstellung der festen Formulierung erfolgte jeweils wie folgt:
Die Komponenten (a.1) und (b.1) wurden gemeinsam in einem Becherglas bei 70°C aufgeschmolzen und mit einem Propellerrührer vermischt. Anschließend wurde die Schmelze auf Aluminiumfolie (20 cm x 10 cm x 1 cm) gegossen und bei Zimmertemperatur zum Erstarren gebracht. Man erhielt wachsartige Platten.

[0064] Aus diesen wachsartigen Platten wurden mit Hilfe einer Schuppenwalze Pastillen hergestellt. Die verwendete Schuppenwalze hatte einen Durchmesser von 33 cm, eine Breite von 50 cm und wurde mit einer Drehzahl von 1,2 U/min

betrieben. Die Kühlmitteltemperatur (Wasser) betrug 16 bis 22°C. Zur Herstellung der Pastillen ging man im Detail so vor, dass man die wachsartigen Platten in einen beheizbaren, 38 cm breiten Tropftrichter gegeben wurden, der am Boden mit 36 Löchern (Durchmesser 1,5 mm) versehen war. Über die Trichtertemperatur von 80 bis 100 °C wurde die Schmelzgeschwindigkeit der Platte so eingestellt, dass auf der Kühlfläche der Walze definierte Tropfen entstanden, die innerhalb einer Umdrehung erstarrten und dann durch ein über die Walze angebrachtes starres Messer von der Walze abgestreift wurden.

[0065] Die so hergestellten Pastillen wurden in einer Schlagmühle (Messermühle) vermahlen. Hierzu wurde die Mühle mit 2 Messern und einer Umfangsgeschwindigkeit von 14 m/s betrieben. Als Mahlsieb wurde ein Rundlochsieb mit einem Lochdurchmesser von 3,2 mm und einer freien Oberfläche von 40% verwendet. In diese Mühle wurden die Pastillen, die Komponente (d.1) und Kieselsäure (c.1) gleichzeitig dosiert und vermahlen.

[0066] Es wurden die folgenden erfindungsgemäßen Granulate und Vergleichsgranulate erhalten, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Granulate und Vergleichsgranulate

	(G.1)	V-(G.2)	V-(G.3)	(G.4)
(a.1)	24,25	29,1	33,95	24,25
(b.1)	24,25	19,4	33,95	24,25
(c.1)	48,5	48,5	29,1	48,5
(d.1)	3,0	3,0	3,0	3,0
Mahlbarkeit	++	-	-	++
Fließfähigkeit	++	-	-	++
Lagertest	++			++
Anteile von (a.1), (b.1), (c.1) und (d.1) in Gew.-%.				

[0067] Der Lagertest betraf eine Lagerung bei 40°C über eine Zeit von 72 Stunden bei Feuchtigkeitsausschluss. Er wurde wie folgt durchgeführt: 15 ml Granulat bzw. Vergleichsgranulat wurden in einen oben und unten geöffneten Zylinder gefüllt. Damit das Granulat nicht aus den Zylinder herausrieselte, stand dieser mit der unteren Öffnung auf einer Bodenplatte. Die obere Öffnung wurde mit einem Stempel versehen und dieser mit einem Gewicht von 500 g belastet und das Ganze für 72 h bei 40°C gelagert. Danach wurde geprüft, wie sich das Granulat durch die Lagerung bei einer Temperatur von 40°C und gleichzeitiger Gewichtsbelastung verändert hatte. Wenn diese Parameter ohne Einfluss waren, floss das Granulat nach Anheben des Zylinders aus der unteren Öffnung heraus. Neigt das Granulat zum Verkleben, dann bildete sich ein Pressling, der man vorsichtig mit dem Stempel aus den Zylinder drückte. Der Pressling wurde unter die Schale einer Balkenwaage gelegt. Auf dieser Schale stand ein Becherglas, das solange mit Wasser gefüllt wurde, bis der Pressling zerbrach. Aus dem so erhaltenen Messwert für die Wassermenge kann man auf die Lagerfähigkeit von Granulaten schließen. Produkte, die keinen Pressling bilden, zeigen sehr gute Lagereigenschaften (erfindungsgemäße Granulate G.1 und G.4).

[0068] Die Partikeldurchmesserverteilung der beispielhaften Granulate wurde wie folgt mittels Siebanalyse bestimmt: Siebmaschine: AS 200 control, Fa. Retsch, Analysensiebe nach DIN ISO 3310-1, Höhe 25 mm; Ø 200 mm

Amplitude: 0,6, Siebzeit: 2 min

[0069] Aus den durch die Siebanalyse erhaltenen Partikeldurchmesserverteilungen wurden die Kenngrößen d_m, $d_{63,3}$ und n ermittelt, mit denen die Granulometrie der Beispielgranulate beschrieben wird.

[0070] Aus der grafischen Auswertung der Partikeldurchmesserverteilung mittels eines Rosin, Rammler, Sperling und Bennet-Diagramms (RRSB-Verteilung) folgen

$d_{63,3}$: charakteristische Partikelgröße
n Gleichmäßigkeitskoeffizient (Exponent n)

[0071] Für den Fall, dass der granulometrische Zustand des Haufwerks nicht durch eine RRSB-Verteilung beschrieben werden kann, z.B. bei Mischungen von Haufwerken unterschiedlicher Granulometrie, gelten die oben genannten Parameter auch für Abschnitte der Verteilung, die der RRSB-Verteilung folgen.

Beispiel (G.1)	d < 0,4 mm: 22,6% d ≥ 1,6 mm: 0% d_m = 0,69 mm $d_{63,3}$ = 0,8 mm n = 2,0
V-G.2	kein messbares Granulat erhalten
V-G.3	kein messbares Granulat erhalten
Beispiel (G.4)	d < 0,4 mm: 29,8% d ≥ 1,6 mm: 10,6% d_m = 0,71 mm $d_{63,3}$ = 0,79 mm n = 1,49

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer bei bis zu einer Temperatur von mindestens 60°C festen Formulierung, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

   (a) mindestens ein nicht-ionisches Tensid der allgemeinen Formel (I)

   $$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

   in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

   R^1 ist gewählt aus C_4-C_{20}-Alkyl,
   R^2 ist gewählt aus C_8-C_{20}-Alkyl,
   AO sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus C_2-C_4-Alkylen,
   x liegt im Bereich von 5 bis 100,

   (b) mit mindestens einem zweiten Stoff, gewählt aus Polyethylenglykol und nicht-ionischen Tensiden, die von Tensiden der Formel (I) verschieden sind,
   im aufgeschmolzenen Zustand mischt,
   konfektioniert,
   im festen Zustand mit
   (c) Kieselsäure oder Silikat und
   (d) mindestens einem Hilfsmittel, gewählt aus Alkalimetallzitrat, Alkalimetallcarbonat oder mindestens einem Chelatbildner, gewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

   $$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

   in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

   R^3 ist gewählt aus C_1-C_4-Alkyl, Phenyl, Benzyl, CH_2OH und $CH_2CH_2COOM^1$,
   M^1 ist ein Alkalimetall oder eine Kombination von mindestens zwei Alkalimetallen,
   in einer Mühle vermischt und vermahlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formulierung frei ist von Phosphaten und Polyphosphaten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Konfektionierung wählt aus Pastillierungen, Verschuppungen, Vermahlungen und Kombinationen von mindestens zwei der vorhergehenden Maßnah-

men.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorangegangen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verbindung der allgemeinen Formel (I) einen Schmelzpunkt im Bereich von 25 bis 60°C aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Hilfsmittel (c) entweder zwei verschiedene Kieselsäuren oder zwei verschiedene Silikate einsetzt.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Mengenverhältnisse wie folgt wählt:

(a) im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% nicht-ionisches Tensid der allgemeinen Formel (I),
(b) insgesamt im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% zweiter Stoff,
(c) insgesamt 1 bis 5 Gew.-% Kieselsäure oder Silikat, und
(d) insgesamt im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% Hilfsmittel.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Komponente (b) mindestens so hoch ist wie der Anteil an nicht-ionischem Tensid der allgemeinen Formel (I).

8. Granulat mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5 bis 1,6 mm, enthaltend

(a) im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% nicht-ionisches Tensid der allgemeinen Formel (I),

$$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 ist gewählt aus C_4-C_{20}-Alkyl,
R^2 ist gewählt aus C_8-C_{20}-Alkyl,
AO sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus C_2-C_4-Alkylen,
x liegt im Bereich von 5 bis 100,

(b) insgesamt im Bereich von 5 bis 25 Gew.-% zweiter Stoff, gewählt aus Polyethylenglykol und nicht-ionischen Tensiden, die von Tensiden der Formel (I) verschieden sind
(c) insgesamt 1 bis 5 Gew.-% Kieselsäure oder Silikat, und
(d) insgesamt im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% Hilfsmittel, gewählt aus Alkalimetallzitrat, Alkalimetallcarbonat oder mindestens einem Chelatbildner, gewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

$$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R^3 ist gewählt aus C_1-C_4-Alkyl, Phenyl, Benzyl, CH_2OH und $CH_2CH_2COOM^1$,
M^1 ist ein Alkalimetall oder eine Kombination von mindestens zwei Alkalimetallen,
wobei das Granulat bei einer Temperatur von bis zu 60°C fest ist.

9. Granulat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Partikeldurchmesserverteilung wie folgt aufweist: d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,8 mm, $d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,4 bis 1,8 mm und n liegt im Bereich von 0,7 bis 10, bestimmt jeweils mit Hilfe einer Siebanalyse nach DIN ISO 3310-1 (1992) und Auswertung gemäß DIN 66145 (1976).

10. Verwendung eines Granulats nach Anspruch 8 oder 9 als oder zur Herstellung eines Klarspülmittels.

11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Klarspülmittel um ein Klarspülmittel für einen Geschirrspülautomaten oder um eine Komponente für ein x-in-1-Geschirrspülmittel handelt.

Claims

1. A process for producing a formulation that is solid at up to a temperature of at least 60°C, wherein

   (a) at least one nonionic surfactant of the general formula (I)

   $$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

   in which the variables are defined as follows:

   R^1 is selected from C_4-C_{20}-alkyl,
   R^2 is selected from C_8-C_{20}-alkyl,
   AO are in each case identical or different and selected from C_2-C_4-alkylene,
   x is in the range from 5 to 100,
   is mixed in the molten state

   (b) with at least one second substance selected from polyethylene glycol and nonionic surfactants which are different from surfactants of the formula (I),
   confectioned,
   mixed and ground in a mill in the solid state with
   (c) silica or silicate and
   (d) at least one auxiliary selected from alkali metal citrate, alkali metal carbonate or at least one chelating agent selected from compounds of the general formula (II)

   $$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

   in which the variables are defined as follows:
   R^3 is selected from C_1-C_4-alkyl, phenyl, benzyl, CH_2OH and $CH_2CH_2COOM^1$, M^1 is an alkali metal or a combination of at least two alkali metals.

2. The process according to claim 1, wherein the formulation is free from phosphates and polyphosphates.

3. The process according to claim 1 or 2, wherein the confectioning is selected from pastillations, flakings, grindings and combinations of at least two of the preceding measures.

4. The process according to at least one of the preceding claims, wherein compound of the general formula (I) has a melting point in the range from 25 to 60°C.

5. The process according to any one of claims 1 to 4, wherein either two different silica gels or two different silicates are used as auxiliary (c).

6. The process according to at least one of the preceding claims, wherein the quantitative ratios are selected as follows:

   (a) in the range from 15 to 25% by weight of nonionic surfactant of the general formula (I),
   (b) in total in the range from 5 to 40% by weight of second substance,
   (c) in total 1 to 5% by weight of silica or silicate, and
   (d) in total in the range from 40 to 70% by weight of auxiliaries.

7. The process according to at least one of the preceding claims, wherein the fraction of component (b) is at least as high as the fraction of nonionic surfactant of the general formula (I).

8. A granule with an average particle diameter in the range from 0.5 to 1.6 mm, comprising

   (a) in the range from 15 to 25% by weight of nonionic surfactant of the general formula (I),

   $$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

   in which the variables are defined as follows:

R^1 is selected from C_4-C_{20}-alkyl,
R^2 is selected from C_8-C_{20}-alkyl,
AO are in each case identical or different and selected from C_2-C_4-alkylene,
x is in the range from 5 to 100,

(b) in total in the range from 5 to 25% by weight of second substance, selected from polyethylene glycol and nonionic surfactants which are different from surfactants of the formula (I),
(c) in total 1 to 5% by weight of silica or silicate, and
(d) in total in the range from 40 to 70% by weight of auxiliaries selected from alkali metal citrate, alkali metal carbonate or at least one chelating agent selected from compounds of the general formula (II)

$$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

in which the variables are defined as follows:

R^3 is selected from C_1-C_4-alkyl, phenyl, benzyl, CH_2OH and $CH_2CH_2COOM^1$,
M^1 is an alkali metal or a combination of at least two alkali metals,
where the granule is solid at a temperature of up to 60°C.

9. The granule according to claim 8, wherein it has a particle diameter distribution as follows: d_m is in the range from 0.5 to 1.8 mm, $d_{63.3}$ is in the range from 0.4 to 1.8 mm and n is in the range from 0.7 to 10, determined in each case with the help of sieve analysis according to DIN ISO 3310-1 (1992) and evaluation according to DIN 66145 (1976).

10. The use of a granule according to claim 8 or 9 as or for producing a rinse aid.

11. The use according to claim 10, wherein the rinse aid is a rinse aid for a dishwasher or a component for an x-in-1 dishwashing detergent.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une formulation solide jusqu'à une température d'au moins 60°C, **caractérisé en ce qu'**on mélange à l'état fondu

(a) au moins un tensioactif non ionique de formule générale (I)

$$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

dans laquelle les variables sont définies comme suit :

R^1 est choisi parmi $C_{4\text{-}20}$-alkyle,
R^2 est choisi parmi $C_{8\text{-}20}$-alkyle,
les AO sont à chaque fois identiques ou différents et sont choisis parmi $C_{2\text{-}4}$-alkylène,
x se situe dans la plage de 5 à 100,

(b) avec au moins une deuxième substance, choisie parmi le polyéthylèneglycol et des tensioactifs non ioniques, qui sont différents des tensioactifs de la formule (I),
on le confectionne,
on le mélange et on le moud à l'état solide dans un moulin avec
(c) de la silice ou du silicate et
(d) au moins un adjuvant, choisi parmi un citrate de métal alcalin, un carbonate de métal alcalin ou au moins un agent chélatant, choisi parmi les composés de formule générale (II)

$$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

dans laquelle les variables sont définies comme suit :

R^3 est choisi parmi $C_{1\text{-}4}$-alkyle, phényle, benzyle, CH_2OH et $CH_2CH_2COOM^1$,

M^1 est un métal alcalin ou une combinaison d'au moins deux métaux alcalins.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la formulation est exempte de phosphates et de polyphosphates.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**on choisit la confection parmi des mises sous forme de pastille, des écaillages, des moutures et des combinaisons d'au moins deux des actions précédentes.

4. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composé de formule générale (I) présente un point de fusion dans la plage de 25 à 60°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**on utilise soit deux silices différentes, soit deux silicates différents, en tant qu'adjuvant (c).

6. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**on choisit les rapports de matières comme suit :

(a) un tensioactif non ionique de formule générale (I) dans la plage de 15 à 25% en poids,
(b) au total, une deuxième substance dans la plage de 5 à 40% en poids,
(c) au total 1 à 5% en poids de silice ou de silicate, et
(d) au total, un adjuvant dans la plage de 40 à 70% en poids.

7. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion en composant (b) est au moins aussi élevée que la proportion en tensioactif non ionique de formule générale (I).

8. Granulé comportant un diamètre moyen de particule dans la plage de 0,5 à 1,6 mm, contenant

(a) un tensioactif non ionique de formule générale (I) dans la plage de 15 à 25% en poids,

$$R^1\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}(AO)_x\text{-}R^2 \qquad (I)$$

dans laquelle les variables sont définies comme suit :

R^1 est choisi parmi $C_{4\text{-}20}$-alkyle,
R^2 est choisi parmi $C_{8\text{-}20}$-alkyle,
les AO sont à chaque fois identiques ou différents et sont choisis parmi $C_{2\text{-}4}$-alkylène,
x se situe dans la plage de 5 à 100,

(b) au total, une deuxième substance dans la plage de 5 à 25% en poids, choisie parmi le polyéthylèneglycol et des tensioactifs non ioniques, qui sont différents des tensioactifs de la formule (I)
(c) au total 1 à 5% en poids de silice ou de silicate, et
(d) au total, un adjuvant dans la plage de 40 à 70% en poids, choisi parmi un citrate de métal alcalin, un carbonate de métal alcalin ou au moins un agent chélatant, choisi parmi les composés de formule générale (II)

$$R^3\text{-}CH(COOM^1)\text{-}N(CH_2COOM^1)_2 \qquad (II)$$

dans laquelle les variables sont définies comme suit :

R^3 est choisi parmi $C_{1\text{-}4}$-alkyle, phényle, benzyle, CH_2OH et $CH_2CH_2COOM^1$,
M^1 est un métal alcalin ou une combinaison d'au moins deux métaux alcalins,
le granulé étant solide jusqu'à une température d'au moins 60°C.

9. Granulé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'**il présente une distribution de diamètre de particule comme suit : d_m se situe dans la plage de 0, 5 à 1, 8 mm, $d_{63,3}$ se situe dans la plage de 0,4 à 1,8 mm et n se situe dans la plage de 0,7 à 10, à chaque fois déterminée à l'aide d'une analyse par tamisage selon la norme DIN ISO 3310-1 (1992) et une évaluation selon la norme DIN 66145 (1976).

10. Utilisation d'un granulé selon la revendication 8 ou 9 en tant que ou pour la préparation d'un produit de rinçage.

11. Utilisation selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** le produit de rinçage est un produit de rinçage pour un lave-vaisselle, ou un composant pour un produit de rinçage de vaisselle x-en-1.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0148131 A2 **[0002]**
- DE 102011084934 A1 **[0002]**