



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 235 896 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.08.2005 Patentblatt 2005/34

(21) Anmeldenummer: **00993323.5**

(22) Anmeldetag: **29.11.2000**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2000/011963

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/042407 (14.06.2001 Gazette 2001/24)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERDICHTETEN TEILCHEN**
METHOD FOR PRODUCTION OF COMPRESSED PARTICLES
PROCEDE DE PRODUCTION DE PARTICULES COMPRIMEES

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

(30) Priorität: **08.12.1999 DE 19959002**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.09.2002 Patentblatt 2002/36

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

(72) Erfinder:
• **WEBER, Henriette**
40591 Düsseldorf (DE)

• **RÄHSE, Wilfried**
40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 4 024 759 **DE-A- 4 100 306**
DE-A- 4 143 016

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 198435**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
B04, AN 1984-215473 XP002171251 & JP 59
088088 A (NAGASE SEIKAGAKU KO), 21. Mai
1984 (1984-05-21)

EP 1 235 896 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verdichteten Teilchen, die zur Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind, worin ein Gemisch aus den festen und flüssigen Ausgangsstoffen in einer Pelletiervorrichtung verpresst wird.

[0002] Auf dem Gebiet der festen und rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmittel nehmen derzeit die kompaktierten beziehungsweise agglomerierten teilchenförmigen Mittel mit hohen Schüttgewichten den größten Anteil ein. Diese Mittel haben den Vorteil, dass sie aufgrund der hohen Verdichtung der Inhaltsstoffe hohe Schüttgewichte aufweisen und daher nur relativ kleine Verpackungen erforderlich sind. Die Herstellung dieser Waschmittelteilchen erfolgt z.B. über die Extrusion von Gemischen aus festen und flüssigen Inhaltsstoffen oder über Agglomerationsverfahren.

[0003] In der DE 39 26 253 wird ein Verfahren zur Herstellung von verdichteten Wasch- und Reinigungsmitteln in Granulatform offenbart, worin man ein gegebenenfalls eingemischte flüssige Inhaltsstoffe enthaltendes Feststoffgemisch unter Zusatz von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln zu einer homogenen, formgebend verpressbaren Masse aufarbeitet, diese Masse über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension strangförmig verpresst, die austretenden verdichteten Materialstränge auf die vorbestimmte Granulatdimension ablängt und gegebenenfalls die plastischen Granulateilchen anschließend formgebend abrundet und gegebenenfalls zu einem kornförmigen rieselfähigen Granulat trocknet.

[0004] In der DE 41 00 306 wird ein Verfahren zur Herstellung von Inhaltsstoffen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln enthaltenen Trockenkonzentraten in Form rieselfähiger und lagerbeständiger grobkörniger Presslinge offenbart, worin feinkörnige Inhaltsstoffe ohne ausgeprägte Haft- beziehungsweise Klebeeigenschaften mit feinkörnigen Inhaltsstoffen mit Haft- beziehungsweise Klebeeigenschaften als feinkörniges Gut unter solchen Bedingungen weitgehend homogen zu einem lockeren Schüttgut vermischt werden, unter denen noch keine ausgeprägte verfestigende Kleberfunktion auftritt, die gegebenenfalls verwendeten Flüssigkomponenten eingemischt und das Schüttgut bei möglichst weitgehendem Ausschluss von Scherkräften aus die Hauptmasse unter Einschluss mikrodisperser Luft zu Presslingen verpresst wird. Das Verpressen erfolgt mittels einer Matrizenpresse, insbesondere in einer Ringmatrizenpresse, wobei das Schüttgut auf die Oberfläche einer rotierenden, Bohrungen aufweisenden Matrize aufgebracht und mittels eines auf- oder geringfügig oberhalb der Matrizenpresse rotierenden Presswerkzeuges unter Verdichtung in die Bohrungen einwalzt und durch diese hindurch strangförmig verpresst und zu Granulaten abgelängt wird.

[0005] In Wasch- und Reinigungsmitteln sind in der Regel unterschiedliche teilchenförmige Komponenten enthalten, die jeweils in vorbestimmten Anteilen zum Fertigprodukt vermischt werden. Die einzelnen Bestandteile stammen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren.

[0006] Damit bei der Anwendung der teilchenförmigen Produkte der Anwender auch pro entnommener Dosiereinheit immer die gleichen Inhaltsstoffe in entsprechenden Mengenverhältnissen entnimmt, ist es erforderlich, dass die teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel aus Einzelteilchen bestehen, die ähnliche Formen und Dichten aufweisen. Anderenfalls träten durch Schütteln während des Transports etc. im Laufe der Zeit Entmischungserscheinungen auf, so dass die entnommene Menge nicht die gewünschte Zusammensetzung aufwiese.

[0007] Die in der Regel in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Bleichaktivatoren stellen thermisch nicht belastbare Substanzen dar, deren Zersetzung sich durch Freisetzung von Essig bemerkbar macht.

[0008] Aus der DE 40 24 759 ist ein Verfahren zur Herstellung von Bleichaktivatoren in Granulatform bekannt, worin man feinteilige Bleichaktivatoren mit Tensidkomponenten vermischt, das Gemisch bei Temperaturen bis maximal 80°C, vorzugsweise zwischen 45 und 70°C zu einer strangförmig verpressbaren Masse homogenisiert und bei Anwendung erhöhter Drucke strangförmig extrudiert. Die Homogenisierung und das strangförmige Verpressen findet z.B. in einer Pelletpresse statt, deren Koller bei einer vorbestimmten Arbeitstemperatur gehalten wird.

[0009] Bei der im Stand der Technik beschriebenen Extrusion der Substanzen werden diese während der Verdichtung hohen Scherkräften und Drücken ausgesetzt. Die Verweilzeit kann durch den niedrigen Füllgrad und hohe Drehzahlen in der Apparatur klein gehalten werden, dadurch lässt sich aber die Zersetzung von empfindlichen Materialien, wie Bleichaktivatoren, nicht ganz vermeiden. Ferner führt eine zulange Verweilzeit auch zu einem verfrühten Aushärten des Materials im Extruder.

[0010] Auf der anderen Seite führt die Granulation in einem Mischer oder Granulierteller zu Teilchen mit geringer Abriebstabilität, was einen unerwünschten Feinanteil im Produkt erzeugt. Beim Verpressen der Materialien in einer Pelletpresse mit rotierender Matrize wird das zu verpressende Material über eine Förderschnecke in die Presse zugeführt, wobei die Verdichtung des Materials durch mittelbar über die rotierende Matrize angetriebene Walzen erfolgt, welche das Material verdichten und in die Öffnungen der umlaufenden Matrize pressen. Bei diesem Vorgang rutscht das Material häufig an der inneren Oberfläche der umlaufenden Matrize ab. Dieser Rückfluss verringert die Verdichtung des Materials und kann dessen Verweilzeit erhöhen.

[0011] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeigneten Teilchen zur Verfügung zu stellen, worin die eingetragene Energie derart verringert wird, dass auch temperaturempfindliche Teilchen verarbeitet werden können.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von zur Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten verdichteten Teilchen, worin ein Gemisch aus festen und gegebenenfalls flüssigen Ausgangsstoffen der Kammer einer mit einer starren Ringmatrize versehenen Pelletiervorrichtung zugeführt wird, das Gemisch mittels einer drehbar in der Kammer angeordneten und mit Pressflächen an dem Innenmantel der Matrize entlanglaufenden Rotors durch die Matrize gepresst und am Außenrand der Matrize in Gestalt von verdichteten Teilchen abgeschabt wird.

[0013] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass, wenn man zur Herstellung von verdichteten Teilchen die zu verpressende Masse in einer Matrizenpresse mittels einem drehbar in der Kammer der Pelletiervorrichtung angeordneten Rotor, der Pressflächen aufweist, die am Innenmantel einer starren Matrize entlang laufen, verpresst, die Verweilzeit im Inneren der Presse gering ist und die Neigung zum Aushärten beziehungsweise Zersetzen des zu verarbeitenden Materials sich verringert. Ein besonderer Vorteil ist, dass das zu verpressende Material aufgrund der Pressflächen am Rotor nicht an der Innenwandung der Matrize durchrutscht, so dass die voranstehend beschriebenen Nachteile nicht auftreten.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Verarbeitung von temperaturempfindlichen Materialien, wie Bleichaktivatoren, Enzymen, Parfümölen etc. geeignet.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der im Innenraum der Pelletiervorrichtung drehbar angeordnete und mit Pressflächen am Innenmantel der Matrize entlang laufende Rotor ein Flügelrad. Dieses Flügelrad weist besonders bevorzugt einen eigenen Antrieb auf, d.h. es wird nicht mittelbar über andere angetriebene Bestandteile in der Pelletiervorrichtung oder vor- beziehungsweise nachgeschalteten Vorrichtungen angetrieben.

[0016] Zur Einstellung der vorbestimmten Teilchendimension werden die aus der Matrize austretenden Pellets üblicherweise abgeschabt. In einer bevorzugten Ausführungsform sind um den Außenrand der Matrize sogenannte Abstreifmesser in einem vorbestimmten Abstand davon angeordnet, die um den Außenrand rotieren.

[0017] Die aus der Pelletiervorrichtung austretenden verdichteten Teilchen können nach dem Abstreifen in an sich bekannter Weise weiter verarbeitet werden. Zunächst werden sie, falls erforderlich, gekühlt. Als Kühlmedium kann beispielsweise gekühlte Luft eingesetzt werden. Zusätzlich oder alternativ können die erhaltenen verdichteten Teilchen mit feinstteiligen Feststoffen beaufschlagt werden, um die Rieselfähigkeit zu verbessern.

[0018] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die aus der Matrizenpresse erhaltenen verdichteten Teilchen anschließend einem weiteren Formgebungsverfahren unterworfen. Die hergestellten verdichteten Teilchen können beliebige Formen aufweisen, wobei Zylinder- oder Kugelformen besonders bevorzugt sind. Das Verrunden kann beispielsweise unmittelbar im Anschluss an das Abstreifen der Teilchen vom Außenmantel der Matrize erfolgen, solange die Teilchen noch plastisch verformbar sind, d.h. eine ausreichend hohe Temperatur aufweist. Das Verrunden kann in aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen erfolgen, beispielsweise in einem Marumerizer

[0019] Die erfindungsgemäß hergestellten verdichteten Teilchen weisen vorzugsweise Schüttgewichte von wenigstens 500 g/l auf. Besonders bevorzugt sind Schüttgewichte im Bereich bis 1000 g/l, wobei Schüttgewichte zwischen 600 und 900 g/l besonders bevorzugt sind. Die Schüttgewichte können jeweils durch die vorgegebenen Verarbeitungsbedingungen in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften des Materialgemisches eingestellt werden.

[0020] Die Korngröße der hergestellten Teilchen kann in an sich bekannter Weise auf einen Bereich von 0,7 bis 3 mm eingestellt werden, z.B. durch die Lochgröße in der Matrizenpresse und durch den Abstand der Abstreifmesser. Verdichtete Teilchen mit Längen oberhalb von 3 mm können beispielsweise auf eine vorbestimmte Länge gebrochen und gegebenenfalls verrundet werden. Zylinderförmige Teilchen besitzen vorzugsweise eine Länge bis zu 2 mm, während bevorzugte kugelförmige, gegebenenfalls zusätzlich abgerundete Teilchen einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 mm bis 2 mm aufweisen können.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung von in Wasch- und Reinigungsmitteln einarbeitbaren verdichteten Teilchen beliebiger Inhaltsstoffe durchgeführt werden. Zur Durchführung des Verfahrens werden zunächst die festen und gegebenenfalls flüssigen Ausgangsstoffe vermischt.

[0022] Als Ausgangsstoffe können beliebige, üblicherweise als feste Bestandteile in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltene Inhaltsstoffe verarbeitet werden. Besonders geeignet ist das vorliegende Verfahren zur Verarbeitung von temperaturempfindlichen Substanzen, wie Bleichaktivatoren, Enzymen und Duftölkonzentraten.

[0023] Bleichaktivatoren werden eingesetzt, um die Bleichwirkung von Wasch- und Reinigungsmitteln bei Temperaturen unter 60°C zu verbessern. Beispiele für Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen 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 Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetyl-glycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Pht-

halsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12) sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA). Derartige Bleichaktivatoren sind in den erfindungsgemäß hergestellten verdichteten Teilchen vorzugsweise in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das fertige Teilchen, enthalten.

[0024] Zu den ebenfalls verarbeitbaren Komponenten zählen die Enzyme, dazu gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl®, Purafect® OxAm. Cellulasen wie Celluzyme®, Carezyme®, KAC® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können in Form ihrer wässrigen Lösungen, wie aufkonzentrierten und gereinigten Fennenterbrühen oder an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

[0025] Auch Farb- und Duftstoffe können im erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitet werden. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, a-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0026] Als feste Inhaltsstoffe können im erfindungsgemäßen Verfahren alle üblichen festen Komponenten verarbeitet werden. Diese können ebenfalls bereits in compoundierter Form, d.h. als vorgefertigte Gemische vorliegen. Beispiele für feste Inhaltsstoffe sind wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder und Cobuilder, Bleichmittel, anionische Tenside, Niotensidcoumpounds und Enzymcoumpounds.

[0027] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0028] Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:

2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0029] Als Zeolith kann beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith, wie Zeolith A, Zeolith P und Mischungen aus A und P eingesetzt werden. Als im Handel erhältlicher Zeolith P ist beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) zu nennen.

[0030] Als weitere bevorzugt eingesetzte und besonders geeignete Zeolithe sind Zeolithe vom Faujasit-Typ zu nennen. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

[0031] Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüber hinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

[0032] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine zeolith X bevorzugt ist.

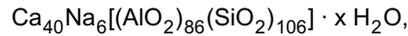
Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich zu Tage treten, wenn mindestens 50 Gew.-% der Zeolithe Zeolithe vom Faujasit-Typ sind.

[0033] Die Aluminiumsilikate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

[0034] Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



EP 1 235 896 B1



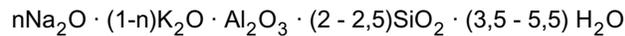
5



in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

[0035] Kommerziell erhältlich und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGO-BOND AX® vertrieben wird und durch die Formel

10



15 beschrieben werden kann.

[0036] Auch Zeolithe vom Y-Typ sind kommerziell erhältlich und lassen sich beispielsweise durch die Formeln



20



in denen x für Zahlen zwischen 0 und 276 steht und die Porengrößen von 8,0 Å aufweisen, beschreiben.

25 **[0037]** Die Teilchengrößen der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Fauja-sit-Typ liegt dabei im Bereich von 0,1 bis zu 100 µm, vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 µm und insbesondere zwischen 1 und 30 µm, jeweils mit Standard-Teilchengrößebestimmungsmethoden gemessen.

30 **[0038]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

35 **[0039]** Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

40 **[0040]** Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{HP}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter

45 Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser. **[0041]** Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{H}_2\text{O}$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

50 **[0042]** Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen

Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0043] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm^{-3} dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0044] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0045] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{-Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Nafiumkaliumtripolyphosphate, weiche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0046] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0047] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0048] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0049] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0050] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0051] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen

Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0052] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0053] Geeignet sind weiterhin copolymerer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0054] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0055] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0056] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0057] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0058] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminocarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0059] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0060] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0061] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, wobei ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt besonders vorteilhaft sein kann.

[0062] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0063] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0064] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homoioge in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagie-

renden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsatz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, Oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0065] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0066] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -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_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0067] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12-18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10-20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen 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 die C_{12-16} -Alkylsulfate und C_{12-15} -Alkylsulfate sowie C_{14-15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den Us-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0068] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0069] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0070] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0071] Als weitere anionische Tenside kommen auch Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0072] Die weiteren anionischen Tenside einschließlich 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.

[0073] 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, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so dass reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das

maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy-a-Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ε-Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di-(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

[0074] In verdichteten Teilchen, die in Mitteln für maschinelle Geschirrspülen eingearbeitet werden, können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

[0075] Beispiele für in fester Form vorliegende nichtionische Tenside sind Alkylglykoside, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Aminoxide, Polyhydroxyfettsäurenamide oder deren beliebigen Gemische.

[0076] Alkylglykoside weisen die allgemeine Formel $RO(G)_x$ auf, 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.

[0077] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

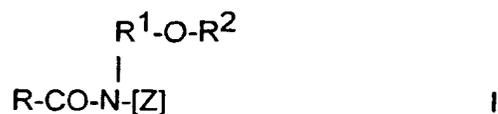
[0078] Als Aminoxide sind beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid zu nennen. Die Menge der Aminoxide und der Fettsäurealkoholamide beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0079] Polyhydroxyfettsäureamide haben die Formel I,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0080] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel II,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen

linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0081] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestem in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0082] Als flüssige Ausgangsstoffe werden in der Regel die in flüssiger Form vorliegenden nichtionischen Tenside eingesetzt. Ferner können auch Granulierhilfsmittel zugesetzt werden, wie Paraffine, Polyethylenglykole, Polyoxyethylenglykole und wässrige Lösungen von organischen Buildersubstanzen, wie wässrige Lösungen von Acrylsäure-Maleinsäure-Anhydrid-Copolymeren. Als weitere flüssige Komponenten können auch Duftöle oder wässrige Enzym-lösungen eingesetzt werden. Flüssig im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass diese Stoffe bei Verarbeitungstemperatur flüssig sind.

[0083] Die flüssigen Komponenten werden im erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die fertigen Teilchen, eingesetzt.

[0084] Beispiele für flüssige Tenside sind die alkoxylierten Alkohole. Als alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole werden vorzugsweise solche mit 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 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 eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymeren mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymeren bzw. PO-EO-PO-Copolymeren. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Beispiele

[0085] Die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten wurden in einem Lödige-Mischer vermischt und homogenisiert und anschließend über eine Feststoffdosierung in eine Matrizenpresse mit einem drehbar in der Kammer angeordneten und mit Pressflächen an dem Innenmantel der Matrize entlanglaufenden Rotor und einer starrem Ringmatrize zugeführt. Das austretende Produkt wurde auf die gewünschte Länge gebrochen und in einem Verrunder ca. 1 min. verrundet.

Tabelle 1

Komponente	Beispiel 1 [Gew.-%]	Beispiel 2 [Gew.-%]	Beispiel 3 [Gew.-%]
Turmpulver ¹	79,5	-	-
FAS-Compound ²	9,1	20,0	10,0
Trinatriumcitrat	4,5	-	-
TAED	-	71,0	81,0
PEG 4000	2,3	7,0	7,0
C _{12/18} -Fettalkohol x 7 EO	4,6	1,5	1,5

¹ Das Turmpulver ist ein sprühtrocknetes Produkt, dessen Inhaltsstoffe in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

² Die Inhaltsstoffe des Tensid-Compounds sind in Tabelle 3 wiedergegeben

EP 1 235 896 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Komponente	Beispiel 1 [Gew.-%]	Beispiel 2 [Gew.-%]	Beispiel 3 [Gew.-%]
PEG 400	-	0,5	0,5
Rückstandstest / %	17	18	17
Abriebstabilität / %	5	4	5

Tabelle 2 -

Turmpulver	
Komponente	Menge [Gew.-%]
Zeolith A	46,25
Sokalan CP 5 ³	8,75
Phosponat	0,5
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	31,25
Seife	2,5
Wasser	10,75

Tabelle 3 -

Tensidgranulat	
Komponente	Menge [Gew.-%]
C _{12/18} -Alkylbenzolsulfonat	28,29
C _{12/18} -Alkylsulfat	7,75
Texapon Z 65	1,93
C _{12/18} -Fettalkohol x 7 EO	9,48
Talgalkohol x 5 EO	1,43
Na-Stearat	1,47
pyrogene Kieselsäure	19,60
Citronensäure	1,51
Natriumsulfat	19,60
Sokalan CP 5 ³	3,44
Wasser	5,50

[0086] Es wurden jeweils formschöne Kompaktate erhalten, deren Abriebstabilität und Löseverhalten deutliche besser ist als bei verdichteten Teilchen, die nach bekannte Verfahren erhalten werden. In den erzeugten verdichteten TAED-Teilchen waren noch mehr als 95% der eingesetzten TAEDs nachweisbar. Während des Herstellungsverfahrens trat kein Essiggeruch auf.

[0087] Nach dem Stand der Technik werden Teilchen mit einem Abrieb > 30 % und Rückstandswerten > 40 % erhalten.

L-Test

[0088] Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens 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 Becherglas wurde mit

sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei $40\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich. Alle untersuchten Beispiele zeigten im Rahmen der Fehler mit dem Vergleichsbeispiel übereinstimmende Ergebnisse.

Abrieb:

[0089] Die Bestimmung des Abriebs erfolgte, indem eine Tablette auf ein Sieb der Maschenweite 1,6 mm gelgt wurde. Dieses Sieb wurde dann in eine Retsch-Analysesiebmaschine eingesetzt. Die Tablette wurde durh Siebung über 2 Minuten bei einer Amplitude von 2 mm mechanisch beansprucht. Durch Verwieiden der Tablette vor und nach der Beanspruchung läßt sich der Abrieb direkt ermitteln und ist in der Tabelle in % angegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von zur Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeigneten verdichteten Teilchen, worin ein Gemisch aus festen und gegebenenfalls flüssigen Ausgangsstoffen der Kammer einer mit einer starren Ringmatrize versehenen Pelletiervorrichtung zugeführt wird, das Gemisch mittels eines drehbar in der Kammer angeordneten und mit Pressflächen an dem Innenmantel der Matrize entlanglaufenden Rotors durch die Matrize gepresst und am Außenrand der Matrize in Gestalt von verdichteten Teilchen abgeschabt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rotor ein Flügelrad ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Abschaben aus der aus der Matrize austretenden verdichteten Teilchen mittels eines rotierenden Abstreifmessers erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus der Matrize austretenden Pellets in einem Rondiergerät verrundet werden.
5. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die festen Ausgangsstoffe ausgewählt sind aus Gerüststoffen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Tensiden und Tensidcompounds, Enzymen und Enzymcompounds.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssigen Ausgangsstoffe ausgewählt sind aus nichtionischen Tensiden, Paraffinen, Polyethylenglykolen, Potyoxylethylenglykolen, wässerigen Lösungen von organischen Buildersubstanzen, Duftölen oder Duftölkonzentraten sowie wässerigen Enzymlösungen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schüttgewicht in dem Bereich zwischen 500 und 1000 g/l, insbesondere im Bereich von 600 bis 900 g/l liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hergestellten verdichteten Teilchen Zylinder- oder Kugelform aufweisen und eine Teilchenlänge beziehungsweise einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,7 bis 3 mm, vorzugsweise von 1 bis 2 mm besitzen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verdichteten Teilchen von 50 bis 98 Gew.-% Bleichaktivator und von 2 bis 50 Gew.-% Bindemittel ausgewählt aus nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, Gerüststoffen und filmbildenden Polymeren enthalten.

Claims

1. A process for producing compacted particles, suitable for incorporation into laundry detergents and cleaning products, in which a mixture of solid and, if desired, liquid starting materials is supplied to the chamber of a pelletizer provided with a rigid annular die, the mixture is pressed through the die by means of a rotor arranged rotatably in the chamber and running with pressing faces along the inner surface of the die, and the mixture is scraped off in

the form of compacted particles on the outer edge of the die.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the rotor is a flywheel.

5 3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein compacted particles emerging from the die are scraped off by means of a rotary stripping blade.

10 4. The process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the pellets emerging from the die are rounded in a rounding device.

5. The process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the solid starting materials are selected from builders, bleaches, bleach activators, surfactants and compounded surfactants, enzymes and compounded enzymes.

15 6. The process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the liquid starting materials are selected from nonionic surfactants, paraffins, polyethylene glycols, polyoxyethylene glycols, aqueous solutions of organic builder substances, fragrance oils or fragrance oil concentrates, and aqueous enzyme solutions.

20 7. The process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the bulk density is in the range between 500 and 1000 g/l, in particular in the range from 600 to 900 g/l.

8. The process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the compacted particles produced have cylindrical or spherical shape and a particle length or average particle diameter in the range from 0.7 to 3 mm, preferably from 1 to 2 mm.

25 9. The process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the compacted particles comprise from 50 to 98% by weight of bleach activator and from 2 to 50% by weight of binders selected from nonionic surfactants, anionic surfactants, builders and film-forming polymers.

30 **Revendications**

35 1. Procédé pour préparer des particules compactées convenant à l'incorporation dans des agents de lavage et de nettoyage, dans lequel un mélange constitué de matière de départ solide et éventuellement liquide, est introduit dans la chambre d'un dispositif granulateur muni d'une matrice annulaire rigide, le mélange est pressé à travers la matrice au moyen d'un rotor, disposé à rotation dans la chambre et tournant à contresens le long de l'enveloppe intérieure de la matrice avec des surfaces de pressage, et raclé sur le bord externe de la matrice sous forme de particules compactées.

40 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rotor est une roue à aubes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le raclage des particules compactées sortant de la matrice se réalise au moyen d'un couteau racloir rotatif.

45 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les granulés sortant de la matrice sont arrondis dans un appareil arrondisseur.

50 5. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les matières de départ solides sont choisies parmi les builders, les agents de blanchiment, les activateurs de blanchiment, les tensio-actifs et les compounds tensio-actifs, les enzymes et les compounds enzymatiques.

55 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les matières de départ liquides sont choisies parmi les tensio-actifs non ioniques, les paraffines, les polyéthylèneglycols, les polyoxyéthylèneglycols, les solutions aqueuses de substances builder organiques, les huiles de parfums, ou les concentrés d'huiles de parfums, ainsi que les solutions enzymatiques aqueuses.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la densité apparente est dans la plage comprise entre 500 et 1000 g/l, en particulier dans la plage de 600 à 900 g/l.

EP 1 235 896 B1

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** les particules compactées préparées présentent une forme cylindrique ou sphérique, et possèdent une longueur de particule, respectivement un diamètre de particule moyen, dans la plage de 0,7 à 3 mm, de préférence de 1 à 2 mm.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** les particules compactées contiennent de 50 à 98% en poids d'activateurs de blanchiment, et de 2 à 50% en poids de liants, choisis parmi les tensio-actifs non ioniques, les tensio-actifs anioniques, les builders et les polymères filmogènes.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55