(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2007 (01.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/122126 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/386 (2006.01) *C11D 3/50* (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01) *C11D 17/00* (2006.01)
C11D 3/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053678

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. April 2007 (16.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102006018780.6 20. April 2006 (20.04.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHMIEDEL, Peter** [DE/DE]; Graudenzer Strasse 27, 40599 Düsseldorf (DE). **PADURSCHEL, Petra** [DE/DE]; Alt Niederkassel 116a, 40547 Düsseldorf (DE). **KAISER, Heribert** [DE/DE]; Fleher Str. 181, 40223 Düsseldorf (DE). **NORDSKOG, Anette** [NO/DE]; Schwerinstr. 6, 40477 Düsseldorf (DE). **RYBINSKI, Wolfgang von** [DE/DE]; Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf (DE). **STEHR, Regina** [DE/DE]; Rheinfährstrasse 178 b, 41468 Neuss (DE). **MAURER, Karl-Heinz** [DE/DE]; Dechenstrasse 5, 40699 Erkrath (DE). **BESSLER, Cornelius** [DE/DE]; Benrodestrasse 73, 40597 Düsseldorf (DE). **HÖLSKEN, Sören** [DE/DE]; Am Steinebrück 17c, 40589 Düsseldorf (DE). **TENHAEF, Rolf** [DE/DE]; Vennstr. 41, 40627 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** GRANULATES FOR A SENSITIVE WASHING- OR CLEANING AGENT CONTAINING MATERIAL

(54) **Bezeichnung:** GRANULAT EINES SENSITIVEN WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELINHALTSSTOFFS

(57) **Abstract:** The present invention relates to granulates for a material that contains a sensitive washing- or cleaning agent, containing the components (a) the material that contains the sensitive washing- or cleaning agent, (b) an individual substrate material (adsorbent), (c) a substance of content that is different from (b) as a binding agent,and (d) optional additional substances of content that are different from (b) and (c) that display a disintegration index of at least 50% after 24 hours. These granulates are particularly suited for use in liquid- or gel-forming aqueous washing- or cleaning agents. The present invention also relates to a procedure for the manufacture of such granulates, in regard to washing- and cleaning agents, as well as the use of appropriate components (a), (b), (c), and (d) for the manufacture of such granulates.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Granulate sensitiver Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, enthaltend die Komponenten (a) den sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff, (b) ein partikuläres Trägermaterial (Adsorbens), (c) einen von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoff als Bindemittel und (d) optional weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe, welches einen Desintegrationsindex von mindestens 50% nach 24 Stunden aufweist. Diese Granulate eignen sich insbesondere für den Einsatz in flüssigen oder gelförmigen wasserhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung solcher Granulate, entsprechende Wasch- und Reinigungsmittel sowie die Verwendung geeigneter Komponenten (a), (b), (c) und (d) zur Herstellung solcher Granulate.

WO 2007/122126 A1

Granulat eines sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs

Die vorliegende Anmeldung betrifft Granulate sensitiver Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, Verfahren zur Herstellung solcher Granulate, entsprechende Wasch- und Reinigungsmittel sowie die Verwendung geeigneter Komponenten zur Herstellung solcher Granulate.

Zur Konfektionierung sensitiver Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, insbesondere von Enzymen in fester Form existiert ein umfangreicher Stand der Technik. Hierzu gehören Partikel oder besser, weil aus mehreren Inhaltsstoffen bestehend: Granulatkörner (Granula, Granalien), die in ihrer Summe die Konfektionierungsform des Granulats ergeben. Zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ist es üblich, verschiedenste Inhaltsstoffe in Form von Granulaten in entsprechende, zumeist feste Mittel einzuarbeiten.

Eine grundsätzliche Alternative hierzu stellt die Konfektionierung von Enzymen in flüssiger Form dar, welche in der Regel in überwiegend flüssige oder gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Allerdings sind sie in dieser Form nicht physikalisch gegen negative Einflüsse anderer Inhaltsstoffe der betreffenden Wasch- und Reinigungsmittel geschützt. Dieser Nachteil kann hinsichtlich mancher Inhaltsstoffe durch Zugabe chemischer Agentien ausgeglichen werden; so werden Proteasen beispielsweise durch Zugabe von Inhibitoren daran gehindert, andere Enzymmoleküle zu hydrolysieren. Die negativen Einflüsse durch abwechselndes Einfrieren und Auftauen können beispielsweise über die Zugabe von Polyolen ausgeglichen werden. Weitere Inhaltsstoffe, insbesondere Bleichmittel können jedoch nur schwer daran gehindert werden, während der Lagerung negativ auf empfindliche Inhaltsstoffe einzuwirken.

Um Enzyme wie auch andere sensitive Inhaltsstoffe in überwiegend flüssigen oder gelförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln gegen den Einfluß anderer Inhaltsstoffe zu schützen, werden im Stand der Technik verschiedene Lösungen vorgeschlagen. Eine besteht darin, die Rezeptur insgesamt entsprechend zu konzipieren. So offenbart beispielsweise WO 2004/110610 A1 die Stabilisierung von Peroxycarbonsäuren in

einer tensidhaltigen, wäßrigen Dispersion durch Minimierung des Halogenidionengehalts, durch Absenkung des pH-Wertes auf saure bis neutrale pH-Werte, durch Minimierung des Gehalts an freien beziehungsweise aktiven Tensiden, Minimierung des Niotensidgehalts, Zusatz von Komplexbildnern, Zusatz von Katalasen, Zugabe eines Lösungsmittels mit geringem Lösungsvermögen für Peroxycarbonsäuren etc. Hier wird also darauf abgezielt, potentielle Reaktionspartner möglichst gar nicht erst einzusetzen, die Auflösung der Peroxycarbonsäure über eine Ionenstärkeregulation zu verringern und die Hydrolysereaktion durch Wasser zu verlangsamen.

Ein anderer Ansatz besteht darin, den aggressiven Inhaltsstoff so zu verkapseln, daß er während der Lagerung des flüssigen Mittels auf keinen anderen Inhaltstoff einwirken kann. So wird beispielsweise in WO 2004/110610 A1 ein lagerstabiles, mehrschichtiges Polyelektrolytkapselsystem zur Beschichtung von Partikeln mit organischen Peroxycarbonsäuren offenbart. Als hierzu alternative Beschichtungsmöglichkeit werden in WO 2004/110612 A1 derartige Kapseln beschrieben, die eine Kapselhülle auf Basis mindestens eines anorganischen Salzes wie beispielsweise ein Sulfat aufweisen. Eine weitere Alternative hierzu bilden die in WO 2004/110611 A1 beschriebenen Konfektionierungsformen des Bleichmittels: hieraus gehen Gelkapseln hervor, die die organischen Peroxycarbonsäuren eingeschlossen enthalten. Diese Lösungsansätze führen jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen bezüglich der Lagerstabilität der Enzyme. Insbesondere bei Lagertemperaturen ab 35°C steigt bei praktisch allen diesen Lösungen die Konzentration an gelösten Bleichmitteln schon bald nach dem Ansetzen der Rezepturen auf einen kaum akzeptablen Wert an.

Ein grundsätzlich anderer Ansatz besteht darin, den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln die empfindlichen Inhaltsstoffe in Form fester Granulate zuzusetzen. Dieser Gedanke baut auf den umfangreichen Erfahrungen auf, die man bei der Herstellung von Enzymgranulaten für den Einsatz in festen Mitteln gesammelt hat. In der Tat werden Enzymgranulate im Stand der Technik oft für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben, wobei jedoch in den seltensten Fällen von flüssigen Mitteln die Rede ist; zumeist wird allgemein von Wasch- und Reinigungsmitteln gesprochen, ohne daß bewußt zwischen flüssigen und festen Mitteln unterschieden wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß flüssige und gelförmige Mittel erst seit wenigen Jahren intensiv entwickelt werden und in älteren Dokumenten des

Stands der Technik praktisch immer von festen Mitteln ausgegangen worden ist. Für feste Mittel entwickelte Granulate eignen sich in der Regel jedoch nicht für die Einarbeitung in flüssige, insbesondere wasserhaltige Mittel, weil sie dort physikalisch nicht stabil sind, das heißt unter Einwirken des Lösungsmittels rasch desintegrieren.

Die Enzyme flüssigen Mitteln in fester Form zuzusetzen, wird von WO 99/00471 A1 und WO 99/00478 A1 offenbart. In beiden Fällen werden die Enzyme zu sogenannten Prills konfektioniert, wie sie auch für den Einsatz in festen Mitteln üblich sind, das heißt ohne einen über diese feste Form hinausgehenden Schutz. Allerdings handelt es sich in beiden Fällen um wasserfreie Mittel. Die erste dieser Anmeldungen vermittelt hierbei die Lehre, diese festen Partikel hinsichtlich ihrer Dichte an die des Mediums anzugleichen, das heißt unterhalb von 1,7 g/ml, um während der Lagerung eine hinreichende Stabilität der Partikel zu gewährleisten. Die zweite dieser Anmeldungen vermittelt in diesem Zusammenhang die Lehre, die Reinigungsleistung der enthaltenen Enzyme durch Zugabe der Verbindung Ethylendiamin-N,N'-Disuccinsäure (EDDS) oder deren Salze zu erhöhen.

Die nachfolgenden Entwicklungen zielten schwerpunktmäßig darauf ab, die Enzymgranula oder Partikel mit anderen Inhaltsstoffen zusätzlich mit einer Schutzschicht (Coating) zu überziehen. Beispielsweise WO 00/29534 A1 offenbart die Herstellung von Granulaten, bei denen verschiedene Schichten auf einen inerten Kern oder Träger aufgebracht werden. Hierunter kann auch eine Enzymschicht sein, die obligatorisch nach außen durch eine oder mehrere Schutzschichten überdeckt wird. Als Schutzschichten für das Enzym werden hierin die Materialien Titandioxid, Methylcellulose (Methocel A15), Polyethylenglycol (PEG 600), Polyvinylalkohol (Elvanol 51-05) und ein spezielles nichtionisches Tensid (Neodol 23-6.5) offenbart. Der Beschreibung zufolge weisen diese Granula hohe Stabilitätswerte und geringe Staubzahlen auf. Die Einsetzbarkeit in flüssigen, und wasserfreien oder überwiegend wasserfreien Mitteln wird zwar behauptet, aber nicht belegt. Eine Einsatzmöglichkeit für überwiegend wäßrige Mittel wird überhaupt nicht in Erwägung gezogen.

PEG-haltige Beschichtungen für enzymhaltige Granulate für dieses Einsatzgebiet gehen beispielsweise aus WO 96/38527 A1 und WO 97/39116 A1 hervor. Die PEG-haltige Schicht kann dabei jeweils auch Titandioxid enthalten. Eine grundsätzliche

Austauschbarkeit von PEG und PVA für diese Zwecke offenbart beispielsweise WO 00/63336 A1.

Ein flüssig aufzubringendes Beschichtungssystem für empfindliche Inhaltsstoffe, die auch in wäßrige Mittel eingehen können, offenbart auch EP 1586241 A1. Es besteht zu 60 - 95 Gew.-% aus Wachs, 3 - 25 Gew.-% aus Fettsäure, 0 - 20 Gew.-% an Additiven und einem Gehalt von Alkalimetallionen, der ausreichend ist, um wenigstens 70% der Gesamtmenge an freien Carboxylgruppen der Fettsäure zu neutralisieren. Das heißt, es handelt sich um ein Wachs/Seife/Fettsäure-Gemisch.

Ferner wird im Stand der Technik beschrieben, die sensitiven Inhaltsstoffe in hydrophoben oder wachsartigen Materialien abzukapseln oder sogar mehrphasige Systeme zu etablieren. So können gemäß WO 01/23513 A1 Enzyme in einem Wachs verkapselt und in dieser Form flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt werden, wobei die in dieser Anmeldung offenbarten Mittel praktisch wasserfrei sind.

Die Anmeldung EP 356239 A2 offenbart ein System, wonach Enzyme in einem schützenden speziellen Polymermaterial (Matrix) gleichmäßig verteilt oder mit solch einem beschichtet sind (polymere Schale). Diese seien bei Lagerung in einem wasserarmen, flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel physikalisch stabil, wodurch die Integrität der Enzyme gewährleistet sei, und sie zerfielen erst im Augenblick der Verdünnung mit Wasser bei Beginn des Waschvorgangs. Grundsätzlich die gleiche Lösung offenbart WO 92/20771 A1 für Flüssigwaschmittelrezepturen mit einem Wassergehalt von bis zu 60 Gew.-%.

Die Anmeldungen WO 2005/028603 A1 und WO 2005/028604 A1 offenbaren flüssige Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Wassergehalt von bis zu 70 Gew.-%, in denen enthaltene Enzyme dadurch stabilisiert werden, daß sie in ein Gel verkapselt werden. Dieses wird jeweils mithilfe von speziellen Silanen gebildet. Auch in diesen Fällen kommt es während der Lagerung zu einem Schutz der verkapselten Inhaltsstoffe und erst bei der Verdünnung in der wäßrigen Waschlotte zu deren Freisetzung.

Die Anmeldung US 2005/0245418 A1 beschreibt die Verkapselung von Enzymen in einem wasserlöslichen Gel für den Einsatz in wäßrigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Aus EP 653485 A1 geht hervor, empfindliche Inhaltsstoffe wie Enzyme in einem Öl zu lösen oder zu suspendieren und diese Öltropfen in Polymerkapseln einzuschließen. Diese Kapseln sind so konzipiert, daß sie einem flüssigen Medium, beispielsweise einem Waschmittel mit bis zu 35 Gew.-% Wasser zugesetzt werden können und erst dann aufplatzen und ihren Inhalt freigeben, wenn in der Waschflotte eine noch weitere Verdünnung erfolgt.

Eine wiederum andere Kompartimentierungsmethode geht aus WO 03/106607 A1 hervor. Demnach können Enzyme oder Enzymkristalle in wäßriger Phase mithilfe von Tensiden in einer hydrophoben Silikonumgebung stabil gehalten werden, wobei die Silikonphase wiederum über Tenside in einer hydrophilen äußeren Phase stabilisiert wird.

Die etablierten Methoden zur Konfektionierung von chemisch empfindlichen Inhaltsstoffen, insbesondere Enzymen für den Einsatz in flüssigen oder gelförmigen, insbesondere wasserhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln sind nicht zufriedenstellend: Entweder sind es flüssige und damit chemisch sehr anfällige Konfektionierungen, es muß auf einen Teil der ansonsten erwünschten Wirksubstanzen, insbesondere Bleichmittel verzichtet werden, es handelt sich um physikalisch oder chemisch instabile Granulate oder sie sind nur durch sehr komplexe, das heißt aufwendige und teure Beschichtungssysteme stabil zu halten. Diese Problematik wird dadurch veranschaulicht, daß derzeit praktisch keine flüssigen oder gelförmigen, wasser-, bleichmittel- und enzymhaltigen Wasch- oder Reinigungsmittel kommerziell erhältlich sind.

Es besteht also weiterhin der Bedarf nach Methoden zur weitgehend stabilen Konfektionierung von insbesondere Enzymen für den Einsatz in flüssigen oder gelförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere in wasserhaltigen Mitteln. Insbesondere besteht ein Bedarf nach vergleichsweise wenig aufwendigen, das heißt preisgünstigen Konfektionierungsmethoden, beispielsweise ohne Zugabe teurer

stabilisierender Verbindungen wie etwa bei flüssigen Präparationen oder ohne aufwendige polymerchemische Verkapselungstechniken wie im Falle fester Präparationen, und ohne daß bei den Wasch- oder Reinigungsmitteln, in denen die sensitiven Inhaltsstoffe eingesetzt werden sollen, auf einen Teil der ansonsten erwünschten Wirksubstanzen, insbesondere Bleichmittel verzichtet werden muß.

Vor diesem Hintergrund stellte sich die Aufgabe, eine Konfektionierungsform zu entwickeln, bei denen sensitive Inhaltsstoffe, insbesondere Enzyme bei der Lagerung in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in flüssigen und ganz besonders in wasserhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln gegen Inaktivierung, beispielsweise durch aggressive, insbesondere bleichende Inhaltsstoffe, hinreichend geschützt sind. Sie sollte vorteilhafterweise auch vergleichsweise preisgünstig umsetzbar sein.

Diese Aufgabe wird durch ein Granulat eines sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs gelöst, enthaltend die Komponenten:

(a) den sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff,
(b) ein partikuläres Trägermaterial (Adsorbens),
(c) einen von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoff als Bindemittel und
(d) optional weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe,

welches einen Desintegrationsindex von mindestens 50% nach 24 Stunden aufweist.

Diese Granulate zeichnen sich dadurch aus, daß sie insbesondere in flüssigen oder gelförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelrezepturen physikalisch weitgehend stabil sind und überdies einen wirksamen Schutz gegen andere Verbindungen darstellen. So werden, wie in den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung belegt ist, die Aktivitäten der auf diese Weise granulierten Enzymkomponenten in ansonsten flüssigen Mitteln überraschend lange auf hohem Niveau gehalten. Insbesondere ergibt sich ein Schutz gegen in solchen Mitteln enthaltene Bleichmittel. Darüber hinaus zeigen sie bei der Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln im Augenblick ihres Einsatzes ein gutes Zerfalls- und Auflöseverhalten und ermöglichen eine schnelle Freisetzung der enthaltenen Stoffe, praktisch ohne auf dem Waschgut Rückstände zu hinterlassen. Außerdem sind sie vergleichsweise einfach herstellbar.

Unter einem Granulat ist im Sinne der vorliegenden Erfindung eine feste Konfektionierungsform zu verstehen, bei der mehrere Inhaltsstoffe – in diesem Fall also die Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) – nicht in Form eines Pulvers sondern in Form von diskreten Partikeln oder Granulatkörnern (Granalien, Granula) bereitgestellt werden. In ihrer Summe werden diese als Granulat bezeichnet. Granulate weisen in der Regel keine harmonisch geometrische Form auf; ihre Oberfläche kann eher glatt, uneben oder sogar zackig sein. Die Masse ist in vielen Fällen mehr oder weniger porös.

Bevorzugt handelt es sich um Granulate, deren Granulatkörner eine weitgehend einheitliche Größe und/oder annähernd Kugelgestalt aufweisen.

Herstellungsverfahren für Granulate sind dem Fachmann an sich bekannt. Beispielsweise in Kapitel 6 („Production of Powdered detergents“) des Artikels „Laundry detergents“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley, VCH, 2005) werden verschiedene im Stand der Technik etablierte Methoden zur Konfektionierung verschiedener chemischer Verbindungen, insbesondere für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben. Hierunter wird auch die Methode der Extrusion aufgeführt, mit der vergleichsweise hohe Dichten und staubarme Produkte erzielt werden können. Dieser Zusammenstellung zufolge ist die Extrusion auch auf die Präparation empfindlicher Inhaltsstoffe wie Enzyme anwendbar. Erfindungsgemäß ist dies besonders vorteilhaft, weil dabei die thermische Belastung der Enzympräparation gering gehalten werden kann. Erfindungsgemäß sind grundsätzlich alle bekannten Verfahren zur Extrusion anwendbar. Bevorzugt sind also solche erfindungsgemäßen Granulate, die sich aufgrund dieses Herstellungsverfahrens gleichzeitig als Extrudate bezeichnen lassen.

Ein zur Extrusion alternatives Verfahren geht beispielsweise aus dem Handbuch „Wirbelschicht-Sprühgranulation" von H.Uhlemann und L.Mörl, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000, Kap. 1 (Grundlagen der Wirbelschicht-Sprühgranulation), S. 69 bis 126. und Kap. 8 (Verfahrensvarianten), S. 219 bis 244 hervor.

Unter einem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) ist im Sinne der vorliegenden Erfindung jede Verbindung zu verstehen, die im Rahmen einer Wasch-

oder Reinigungsmittelrezeptur einen positiven und an sich wünschenswerten Beitrag zur Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung des betreffendes Mittels leistet und die durch das Einwirken mindestens einer anderen Substanz derselben Rezeptur oder auch anderer einwirkender Stoffe (etwa aus der Luft oder dem Verpackungsmaterial) hinsichtlich ihrer Leistung beeinträchtigt werden kann. Beispiele für solche sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe sind:

- Enzyme (beispielsweise Proteasen, Amylasen oder Cellulasen), die beispielsweise durch bleichende Inhaltsstoffe wenigstens zum Teil inaktiviert werden können;
- Duftstoffe oder Parfüms (beispielsweise Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester oder ungesättigte Verbindungen), die beispielsweise durch oxidierende Inhaltsstoffe in die entsprechenden anders oder nicht duftenden Derivate, etwa die Carbonsäuren überführt werden können;
- optische Aufheller (beispielsweise Biphenylderivate mit kondensierten Doppelbindungen), die durch Bildung von Addukten über die Doppelbindungen die Fluoreszenzfähigkeit verlieren können;
- Bleichaktivatoren (beispielsweise Persäuren), die durch vorzeitige, das heißt schon während der Lagerung stattfindende Reaktion mit dem Bleichmittel abreagieren können, so daß die Mittel insgesamt an Bleichfähigkeit verlieren.

Erfindungskennzeichnend ist es, daß der sensitive Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff zusammen mit den Komponenten (b) und (c) zu einem weitgehend einheitlichen Granulat verarbeitet wird.

Unter einem partikulären Trägermaterial (b) ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein bei Raumtemperatur festes, vor der Einarbeitung in anmeldungsgemäße Granulate, pulver- oder partikelförmiges Material zu verstehen, das chemisch so weit inert ist, daß es unter den Herstellungs-, Verarbeitungs- und Lagerbedingungen des Granulats mit keinem anderen der Inhaltsstoffe des Granulats oder Mittels in einem die Gesamtwirksamkeit der Granulate beeinträchtigenden Ausmaß reagiert. Aufgrund seiner Struktur vermag es Flüssigkeiten oder gelförmige oder pastöse Substanzen zu einem gewissen Anteil physikalisch an seine Oberflächen zu binden, so daß es im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch als Adsorbens bezeichnet werden kann.

Hierzu gehören anorganische Substanzen wie beispielsweise Tone, Silikate oder Sulfate, insbesondere Talkum, Kieselsäure, Metalloxide, insbesondere Aluminiumoxide, Silikate, insbesondere Schichtsilikate, Natriumaluminiumsilikate, Bentonite und/oder Alumosilikate (Zeolithe) und/oder Titandioxid. Hierzu gehören auch organische Verbindungen wie beispielsweise Polyvinylalkohol (PVA) insbesondere zumindest teilweise hydrolysiertes PVA. Besonders vorteilhaft ist es, wenn diese Verbindungen einen zusätzlichen Nutzen erfüllen, beispielsweise eine Builderfunktion beim Einsatz des Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittels. PEG hat sich als nicht besonders vorteilhaft herausgestellt, so daß es von der vorliegenden Erfindung zumindest nicht als kennzeichnendes Merkmal einer bevorzugten Ausführungsform des Adsorbens umfaßt ist und besonders bevorzugt gar nicht als Teil des Adsorbens enthalten ist.

Unter einem Bindemittel (c) ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein bei Raumtemperatur festes, pastöses (wachsartiges) oder flüssiges Material zu verstehen, das chemisch ebenfalls so weit inert ist, daß es unter den Herstellungs-, Verarbeitungs- und Lagerbedingungen des Granulats mit keinem anderen der Inhaltsstoffe des Granulats oder Mittels in einem die Gesamtwirksamkeit der Granulate beeinträchtigenden Ausmaß reagiert. Es ist ein von (b) unterschiedlicher Stoff. Es ist oder wird unter den Bedingungen der Granulatherstellung wenigstens so viskos, daß es die übrigen Inhaltsstoffe quasi miteinander verklebt. Hierbei ist insbesondere die physikochemische Wechselwirkung mit dem Adsorbens von Bedeutung, die dazu führt, daß die erhaltene Masse zu einer insgesamt homogenen Phase wird, die anschließend in einzelne Granulatpartikel überführbar ist. In diesen Brei, der überwiegend von den Adsorbens- und Bindemittelkomponenten gebildet wird, werden die übrigen Inhaltsstoffe und insbesondere der zu konfektionierende Inhaltsstoff eingeschlossen. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten (b) und (c) ist für die physikalische Stabilität der Granulatpartikel verantwortlich.

Als Bindemittel eignen sich anorganische oder organische Substanzen, die die beschriebenen Eigenschaften aufweisen, beispielsweise nicht quervernetzte, polymere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe: Polyacrylate, Polymethacrylate, Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polysaccharide oder

substituierte Polysaccharide, insbesondere Celluloseether, Polyvinylalkohole (PVA), vorzugsweise partiell hydrolysierte Polyvinylalkohole und/oder ethoxylierte Polyvinylalkohole sowie deren Copolymere und Mischungen. Polyethylenglycol hat sich in dieser Hinsicht als nicht besonders vorteilhaft herausgestellt, so daß es keine bevorzugte Ausführungsform des Bindemittels ist und besonders bevorzugt gar nicht als Teil des Bindemittels enthalten ist.

Manche Verbindungen wie beispielsweise PVA eignen sich aufgrund ihrer Adsorptionseigenschaften und ihrer gleichzeitig vorhandenen Bindewirkung sowohl als Komponente (b) als auch als Komponente (c). Sie können erfindungsgemäß dann als (c) eingesetzt werden, wenn sie nicht schon als (b) vorgelegt worden sind.

Unter optional weiteren Inhaltsstoffen (d) sind im Sinne der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Verbindungen zu verstehen, die chemisch so weit inert sind, daß sie unter den Herstellungs-, Verarbeitungs- und Lagerbedingungen des Granulats mit keinem anderen der Inhaltsstoffe des Granulats oder Mittels in einem die Gesamtwirksamkeit der Granulate beeinträchtigenden Ausmaß reagieren.

Einen nennenswerten Anteil an diesen optionalen Inhaltsstoffen haben Plastifizierer. Das sind Verbindungen oder Gemische, die zugesetzt werden können, um den Herstellungsprozeß der Granulate zu verbessern. Sie üben insbesondere einen physikalisch-chemisch Effekt auf die Viskosität und/oder Plastizität (Reißfestigkeit des autretenden Strangs bei der Extrusion etc.) der zu granulierenden Mase aus. Vorzugsweise machen sie einen Gewichtsanteil von 0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) aus. Vorzugsweise sind sie aus folgender Gruppe ausgewählt: wasserdispergierbare organische Verbindungen, wasserdispergierbare organische Polymere, Polyethylenglykole (PEG), insbesondere kurzkettige PEG, Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren, Triacetin und/oder Triethylcitrat oder mehrfachfunktionelle Alkohole wie zum Beispiel 1,2-Propandiol oder Glycerin.

Einen ebenfalls nennenswerten Anteil an diesen optionalen Inhaltsstoffen haben Löslichkeitsverbesserer (auch Quellmittel, Desintegrationshilfsmittel oder Sprengmittel genannt). Das sind Verbindungen oder Gemische, die zugesetzt werden können, um die Löslichkeit der Granulate in dem Moment zu verbessern, wo diese

erfindungsgemäß tatsächlich auch desintegrieren sollen, nämlich im Augenblick der Anwendung des betreffenden Mittels. Denn Wasch- und Reinigungsmittel werden im allgemeinen in verdünnter Form eingesetzt, das heißt einer wäßrigen Waschflotte zugesetzt. In diesem Moment der starken Verdünnung mit Wasser diffundiert Wasser in die Granula, welche daraufhin aufplatzen und ihren Inhaltsstoff freisetzen, so daß dieser zur Wirkung kommen kann. Durch Zugabe von Löslichkeitsverbesserern kann dieser Desintegrationsprozeß verbessert werden.

Es kann auf diese Weise auch eine zeitliche Regulation erfolgen, etwa in der Gestalt, daß der granulierte Inhaltsstoff erst etwas später als ein oder mehrere andere Inhaltsstoffe des Mittels in Lösung geht. So stellt es eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, wenn beispielsweise granulierte Enzyme gegenüber einem ansonsten in dem Mittel enthaltenen Bleichmittel zeitverzögert zur Wirkung kommen, so daß ein Teil des Bleichmittels bereits in der Waschflotte abreagiert hat und das Enzym nicht mehr so stark beeinträchtigt. Selbstverständlich kann auch das Bleichmittel oder der Bleichaktivator in analoger Weise zeitverzögert zur Wirkung gebracht werden.

Vorzugsweise machen die Löslichkeitsverbesserer einen Gewichtsanteil von 0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) aus. Vorzugsweise sind sie aus folgender Gruppe ausgewählt: wasserlösliche anorganische Salze, Monosaccharide, vorzugsweise Glucose, Oligosaccharide, und Quellmittel, insbesondere als Sprengmittel geeignete Verbindungen, insbesondere Cellulose, kompaktierte Cellulose, Cellulosederivate und/oder quervernetzte organische Polymere, vorzugsweise quervernetzte Polyvinylpyrrolidone oder quervernetzte Polyacrylate.

Weiteren Anteil an diesen optionalen Inhaltsstoffen haben beispielsweise Wasser, Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, pH-Puffersubstanzen, Antioxidantien, die Dichte regulierende Verbindungen und/oder weitere Inhaltsstoffe. Vorzugsweise machen sie einen Gewichtsanteil von 0 - 40 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) aus.

Unter den optional vorhandenen Inhaltsstoffen können auch beispielsweise die aus der Enzymherstellung resultierenden und nicht vollständig abgetrennten Fermentationsmedienbestandteile sein. Deren Anwesenheit ist besonders dann

vorteilhaft, wenn sie auf das Enzym einen stabilisierenden Einfluß ausüben. Handelt es sich bei dem Inhaltsstoff um eine kompliziertere chemische Verbindung, etwa ein Parfüm, kann es auch mit anderen, aus der Synthese resultierenden und nicht vollständig abgetrennten Zwischenprodukten oder Stereoisomeren vergesellschaftet sein.

Bei weiteren Inhaltsstoffen kann es sich um Verbindungen handeln, die im Rahmen des später für das Granulat beabsichtigten Einsatzes in einem Wasch- oder Reinigungsmittel einen Zusatzeffekt ausüben und die somit auch als „benefit agent" bezeichnet werden können.

Wasser wird bei der Herstellung der Granulate in der Regel lediglich als Begleitstoff zugeführt, beispielsweise über die wäßrige Enzympräparation. Insbesondere bei der Extrusion kann ein gewisser Wassergehalt dem zu verarbeitenden Brei eine günstige Konsistenz verleihen. Ferner stellt sich bei Lagerung der Granulatpartikel in einem wäßrigen Medium ein gewisser Gleichgewichtsgehalt an Wasser ein, der die Integrität der Partikel insgesamt jedoch nicht beeinträchtigt. Beim gewünschten Auflösungsprozeß, das heißt im Moment einer starken Verdünnung der Mittel in einer wäßrigen Flotte, erhöht sich der Wasseranteil sprunghaft so stark, daß die Partikel vollständig desintegrieren.

Ein auch von (d) umfaßter Inhaltsstoff ist somit Wasser. Der Wassergehalt der Granula wird insbesondere über die Art ihrer Herstellung reguliert. So wird beispielsweise bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation einer wäßrigen Mischung der Inhaltsstoffe ein beträchtlicher Teil des Wassers durch Verdunsten entzogen. Insbesondere bei der Granulatherstellung durch Extrusion einer plastischen Masse, bei der üblicherweise kein Trocknungsschritt erfolgt, wird der Wassergehalt des Granulats über den der eingebrachten Verbindungen, beispielsweise einer eingearbeiteten flüssigen Enzympräparation gesteuert.

Enzymstabilisatoren sind insbesondere in enzymhaltigen Granulaten als bevorzugte weitere Inhaltsstoffe enthalten. Sie dienen besonders während der Lagerung als Schutz gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung.

Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Bevorzugte erfindungsgemäße Granulate (oder Mittel; siehe unten) enthalten zu diesem Zweck Stabilisatoren.

Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C_{12}, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Auch manche als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen zusätzlich ein Enzym zu stabilisieren.

Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Sorbit oder Di-Glycerinphosphat sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren gegenüber physikalischen Einflüssen. Ebenso werden Calcium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat.

Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als

Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind lineare C_8-C_{18} Polyoxyalkylene. Auch Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und vermögen vorzugsweise, diese zusätzlich in ihrer Leistung zu steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen vorzugsweise eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren. Hydrophobes, nichtionisches Polymer stabilisiert insbesondere eine gegebenenfalls enthaltene Cellulase.

Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall; hierfür sind beispielsweise schwefelhaltige Reduktionsmittel geläufig, etwa Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

Besonders bevorzugt werden Kombinatonen von Stabilisatoren eingesetzt, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat mit reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminoverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird günstigerweise durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und noch weiter durch die zusätzliche Wirkung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen.

Farbstoffe können zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der Granulatpartikel zu verbessern oder um während des Einsatzes des Wasch- oder Reinigungsmittels auf das Waschgut aufzuziehen. Sie werden vorteilhafterweise so eingearbeitet, daß sie im gesamten Partikel gleichmäßig verteilt sind. Sie sind an sich im Stand der Technik bekannt.

Farbpigmente können ebenfalls dazu dienen, um den ästhetischen Eindruck der Granulatpartikel zu verbessern. Sie können ebenfalls gleichmäßig im Partikel verteilt sein. Hierbei steht aber insbesondere der Aspekt im Vordergrund, die Partikeloberfläche mit Farbpigmenten abzudecken, um die Eigenfärbung der Granulate zu überdecken. Auch dies ist an sich im Stand der Technik bekannt. Ein hierfür häufig eingesetztes Weißpigment ist Titandioxid.

pH-Puffersubstanzen können eingearbeitet werden, um die betreffenden Inhaltsstoffe während der Lagerung gegen pH-Einflüsse etwa aus dem umgebenden Medium zu schützen. Sie können aber auch eingearbeitet werden, um zeitgleich mit dem Inhaltsstoff erst während des Einsatzes aus dem Partikel in die Waschflotte auszutreten und dann den pH-Wert des Waschmediums zu beeinflussen. Auf diese Weise kann eine pH-Wert-Verschiebung ausgelöst werden, beispielsweise um zeitgleich mit der Freisetzung eines Enzyms mit einem gewissen pH-Aktivitätsprofil dessen Wirksamkeit zu verbessern.

Antioxidantien können insbesondere eingearbeitet werden, um während der Lagerung einen Schutz gegen Luftsauerstoff oder andere oxidierende Verbindungen auszuüben.

Der Einsatz von dichteregulierenden Verbindungen in Granulaten ist an sich bekannt. So kann beispielsweise durch Zugabe von Perlit, Stärke oder Feder-Partikeln die Dichte herabgesetzt oder durch Zugabe von Ton oder Silikatkristallen die Dichte erhöht werden. Dies ist vorteilhaft, um die Schüttdichte der Partikel der Schüttdichte fester Wasch- und Reinigungsmittel anzugleichen, um Entmischungsprozesse während des Transports oder der Lagerung zu verhindern. Bezüglich eines beabsichtigten Einsatzes der Granulate in flüssigen oder gelförmigen Mitteln kann auf dieselbe Weise eine Angleichung an die Dichte des betreffenden Mittels erreicht werden, so daß die Granulate in dem betreffenden Mittel makroskopisch homogen verteilt sind und sich im Idealfall weder absetzen noch an der Oberfläche schwimmen.

Unter Desintegration ist im Sinne der vorliegenden Erfindung der makroskopisch zu beobachtende Zerfall der Granulatkörnchen zu verstehen. Ein geringfügiges, die Aktivität der granulierten Inhaltsstoffe nicht wesentlich beeinträchtigendes eventuelles Aufquellen der Granulatkörnchen in einer stark wasserhaltigen Umgebung ist hiermit nicht gemeint und kann bei erfindungsgemäßen Granulaten durchaus beobachtet werden. Ebenso steht es im Einklang mit der Erfindung, wenn ein leichter Abrieb auftritt, der gegebenenfalls in einer flüssigen oder gelförmigen Präparation, enthaltend die erfindungsgemäßen Partikel, als Schwebstoff zu beobachten ist und/oder zu einer leichten Trübung führt. Entscheidend ist, daß nach dem Zeitraum der betrachteten Lagerung noch von einem diskreten Granulat gesprochen werden kann, das sich mit

bloßem Auge als eigene feste, partikuläre Phase insbesondere von der erfindungsgemäß als Referenz dienenden Natriumsulfat-/ Natriumcitratlösung unterscheiden läßt.

Unter Lagerung ist im Sinne der vorliegenden Erfindung das Aufbewahren des betreffenden Ansatzes bei konstant 23°C für mindestens 24 h und zunehmend bevorzugt für mindestens 30 h, 36 h, 42 h, 48 h, 3 Tage, 4 Tage, 5 Tage, 6 Tage und am meisten bevorzugt für mindestens 7 Tage zu verstehen. Sie erfolgt in einem nach außen luftdicht verschlossenen, nicht evakuierten Gefäß, wobei das Volumen der Luftphase nicht das der Meßflüssigkeit übersteigt. Das Referenzsystem ist ein wäßriges Puffersystem, bestehend aus 16% Natriumsulfat und 3% Natriumcitrat, pH 5,0 ± 0,1.

Zur experimentellen Überprüfung, ob nach diesem Zeitraum erfindungsgemäß keine Desintegration erfolgt ist, wird die die Granulate enthaltende Flüssigkeit einem Siebtest unterzogen. Sie wird dafür quantitativ ohne Anlegen eines Drucks oder Vakuums über ein Sieb gegeben, das eine kleinere Maschenweite als das Granulat aufweist, so dass das Granulat durch das Sieb zurückgehalten wird. Beispielsweise kann die Maschenweite des Siebs 280μm betragen. Das Sieb wird mit einer gleich zusammengesetzten Natriumsulfat- / Natriumcitratlösung und schließlich mit dest. Wasser nachgespült. Eine Durchführung dieses Nachweises ist in Beispiel 11 beschrieben, wobei während der Inkubation zusätzlich bei niedriger Geschwindigkeit geschüttelt worden ist, was erfindungsgemäß nicht unbedingt nötig ist. Von einer erfindungsgemäßen Nicht-Desintegration wird dann gesprochen, wenn nach dem Trocknen des Siebrückstands mehr als 50 Gew.-% der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse (vor Einrühren in die Lösung) auf dem Sieb zurückgeblieben sind. Zunehmend bevorzugt sind mehr als 60, 70, 80, 90 und ganz besonders bevorzugt mehr als 95% der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse auf dem Sieb zurückgeblieben.

Der Desintegrationsindex ist für die betreffenden Partikel definiert als der Quotient aus der auf dem Sieb zurückgebliebenen Partikelmasse (Rückstand) und der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse und wird angegeben als Gewichts-% Rückstand, wobei der Rückstand ermittelt wird, nachdem die Partikel bei 23°C in einem wäßrigen

Puffersystem, bestehend aus 16% Natriumsulfat und 3% Natriumcitrat in Wasser, pH 5,0 ± 0,1 über einen definierten Zeitraum gelagert wurden. Der Zeitraum beträgt mindestens 24 h und zunehmend bevorzugt mindestens 30 h, 36 h, 42 h, 48 h, 3 Tage, 4 Tage, 5 Tage, 6 Tage und am meisten bevorzugt mindestens 7 Tage. Der Zahlenwert des Desintegrationsindex ist demnach umso höher, je weniger Partikel während der Dauer der Lagerung desintegriert sind und nicht auf dem Sieb zurückgehalten werden. Eine erfindungsgemäße Nicht-Desintegration liegt dann vor, wenn der Desintegrationsindex mindestens 50% beträgt. Zunehmend bevorzugt beträgt der Desintegrationsindex 60, 70, 80, 90 und ganz besonders bevorzugt mehr als 95%.

Die erfindungsgemäße Lösung läßt sich auf alle oben im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung angegebenen Inhaltsstoffe übertragen. Denn sie sind alle grundsätzlich gleichermaßen gefährdet, insbesondere gegen Oxidation, und werden erfindungsgemäß prinzipiell auf die gleiche Weise geschützt.

In einer besonderen Ausführungsform der Enzymgranulate kann das Ausmaß einer Desintegration nicht auf die weitgehende Beibehaltung der Masse der Partikel, sondern auf die Beibehaltung der Enzymaktivität bezogen werden. Die Enzymaktivität kann dabei je nach verarbeitetem Enzym nach an sich bekannten Methoden bestimmt werden. So hat sich experimentell gezeigt, daß bei den in den Beispielen als erfindungsgemäß beschriebenen Granulaten nicht nur der Großteil der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse (vor Einrühren in die Lösung) auf dem Sieb zurückblieb, sondern auch ein Großteil der enzymatischen Aktivität. Hierbei handelt es sich um mehr als 50 % und zunehmend bevorzugt um mehr als 60, 70, 80, 90 und ganz besonders bevorzugt mehr als 95%. Demgegenüber zeigten Granulate aus dem Stand der Technik, die strukturell anders aufgebaut waren, deutlich schlechtere Werte. darunter waren solche mit einem inerten Kern (aus $MgSO_4$), auf welchen eine enzymhaltige Schicht aufgetragen war. Diese Partikel zeigten in dem oben angegebenen Siebtest eine scheinbar recht weitgehende physikalische Stabilität (wenn auch nicht mehr als 50% gemäß dem oben angegebenen Siebtest), doch wurde die enzymhaltige Schicht rasch abgewaschen, so daß diese Granulate für den hier erfindungsgemäß avisierten Zweck unbrauchbar sind.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden solche erfindungsgemäßen Granulate, wobei die Komponenten (b) und (c) in einem Gew.-%-Verhältnis von (b) zu (c) von 1 : 50 zu 50 : 1, vorzugsweise von 1 : 20 zu 20 : 1, besonders bevorzugt von 1 : 5 zu 5 : 1 vorliegen.

Denn das beschriebene Zusammenwirken dieser beiden Komponenten ergibt sich insbesondere in diesen Relationen. Besonders geeignete, von diesen Bereichsangaben umfaßte Gewichtsanteilsverhältnisse zeigen die in den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung beschriebenen Rezepturen.

Konkrete Mischungsverhältnisse sind im Einzelfall experimentell so zu optimieren, daß einerseits kein zu großer Überschuß an Adsorbens übrigbleibt, der die Masse zu spröde werden läßt, und andererseits kein zu großer Überschuß an Bindemittel übrigbleibt, was dazu führen könnte, daß die erhaltene Masse zu klebrig und damit schwer zu verarbeiten wird. Hierbei ist in Betracht zu ziehen, daß auch die weiteren Komponenten entsprechend ihren jeweiligen Eigenschaften einen Einfluß auf die Beschaffenheit des Materials und der Granulatpartikel ausüben.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden solche erfindungsgemäße Granulate, enthaltend die Komponenten:

(a) den sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff,

(b) 10 - 80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials (Adsorbens),

(c) 3 - 50 Gew.-% eines von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoffs als Bindemittel und

(d) als optionale weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe:
0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Plastifizierer,
0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Löslichkeitsverbesserer (Quellmittel, Desintegrationshilfsmittel, Sprengmittel), und/oder
0 - 40 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser,
Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, pH-Puffersubstanzen, Antioxidantien, die Dichte regulierende Verbindungen und/oder weitere Inhaltsstoffe.

Einzelne, für diese Komponenten jeweils bevorzugte Inhaltsstoffe sind oben bereits ausgeführt worden und werden auch weiter unten als entsprechend bevorzugte Ausführungsformen jeweils noch einmal aufgeführt. Besonders vorteilhaft ist es, aus jeder dieser Gruppen, insbesondere der des Adsorbens und der des Bindemittels eine Kombination von zwei oder drei der genannten Stoffe einzusetzen.

Ein Stoff, der für mehrere dieser Komponenten in Frage kommt, kann nur einmal gezählt werden, so daß es sich in jedem Fall eines erfindungsgemäßen Granulats immer zumindest um eine Mischung der Komponenten (a) mit (b) und einer hiervon unterschiedlichen Komponente (c) handelt. Die Erfindung besteht im Kern darin, dadurch Granulate mit günstigen Eigenschaften zu erhalten, daß Adsorbens und Binder in ergänzender Weise aufeinander abgestimmt werden. Beim Hinzudosieren weiterer optionaler Komponenten oder unterschiedlich beschaffener Komponenten (a) (zum Beispiel Enzympräparationen mit unterschiedlichen Gesamtprotein- oder Wassergehalten) muß ein Optimum der jeweiligen Mengenverhältnisse experimentell ermittelt werden. Als Richtschnur hierfür dient der oben angegebene Siebtest nach entsprechender Lagerung in der genannten Natriumsulfat- / Natriumcitratlösung.

Bei Einsatz in den genannten Mengenanteilen wurden anhand von enzymhaltigen Granulaten vorteilhafte Stabilisierungseffekte beobachtet. So gehen aus Beispiel 1 der vorliegenden Anmeldung Granulate mit ca. 5 Gew.-% der Komponente (a) (Enzym), 36 Gew.-% der Komponente (b), 18 Gew.-% der Komponente (c) und unter (d) einem Anteil von 31 Gew.-% Plastifizierer und ca. 10 Gew.-% Wasser hervor. Ein Teil des partikulären Trägermaterials, nämlich das TiO_2, welches für sich betrachtet 13 Gew.-% der Gesamtmasse des Granulats ausmacht, dient in der dort angebenenen Rezeptur zudem als Farbpigment. Aus Beispiel 2 der vorliegenden Anmeldung gehen Granulate mit ca. 5 Gew.-% der Komponente (a) (Enzym), 31 Gew.-% der Komponente (b), 22 Gew.-% der Komponente (c) und unter (d) einem Anteil von 24 Gew.-% Plastifizierer, 8 Gew.-% Löslichkeitsverbesserer und ca. 10 Gew.-% Wasser hervor. Ein Teil des partikulären Trägermaterials, nämlich das TiO_2, welches für sich betrachtet 8 Gew.-% der Gesamtmasse des Granulats ausmacht, dient in der dort angebenenen Rezeptur zudem als Farbpigment. Beispiel 3 offenbart Granulate mit lediglich ca. 5 Gew.-% der Komponente (a) (Enzym), 78 Gew.-% verschiedener

Komponenten (b), 7 Gew.-% der Komponente (c) und einem Wassergehalt (d) von ca. 10 Gew.-%.

Wie aus Beispiel 3 weiterhin zu ersehen ist, sind über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 60 Gew.-% und ganz besonders über 70 Gew.-% gelegene Anteile an Adsorbens (b) dann besonders vorteilhaft, wenn auf die optionalen weiteren Inhaltsstoffe (d) weitgehend verzichtet wird, das heißt diese zusammen weniger als 40 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% der Granulate ausmachen.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden solche beschriebenen erfindungsgemäßen Granulate, wobei es sich bei dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) um ein Parfüm, einen optischen Aufheller, einen Bleichaktivator oder um ein Enzym, vorzugsweise um ein Enzym, besonders bevorzugt um ein oxidationsstabilisiertes Enzym handelt.

Diese Substanzgruppen sind an sich bereits oben aufgeführt worden, werden hier aber noch detaillierter erläutert.

Duftstoffe werden Wasch- oder Reinigungsmitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- oder Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Insbesondere kann es erwünscht sein, dem Waschgut, beispielsweise dem Textil einen bestimmten Duft zu verleihen, der auch nach Beendigung des Waschvorgangs erhalten bleibt.

Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms beziehungsweise Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- beziehungsweise Mittelnote"

(middle note beziehungsweise body) sowie "Basisnote" (end note beziehungsweise dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms beziehungsweise Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, das heißt haftfesten Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" beziehungsweise "haftfeste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Als Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, zum Beispiel die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind zum Beispiel Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden zum Beispiel die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen zum Beispiel die Jonone, α-Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfüms können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, zum Beispiel 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. Üblicherweise liegt der Gehalt von Wasch- oder Reinigungsmitteln an Duftstoffen bei bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Bei der Konzipierung erfindungsgemäßer Granulate, die für

den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmittel vorgesehen sind, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

In alternativen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Granulate von optischen Aufhellern. Diese insbesondere für Textilwaschmittel etablierte Klasse von Inhaltsstoffen führt zu einem als positiv empfundenen visuellen Eindruck von dem gereinigten Waschgut.

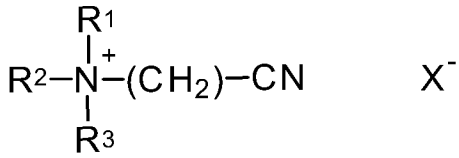
Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze handelt. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Besonders geeignet sind Mischungen aus optischen Aufhellern aus einem Distyryl-Biphenyl-Derivat und einem Stilbentriazin-Derivat. Diese Aufhellertypen können in beliebigen Mischungsverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Derartige Aufheller sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Tinopal von der Fa. Ciba erhältlich.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine gute Bleichwirkung zu erreichen, können Waschmittel auch Bleichaktivatoren enthalten. Aufgrund deren Reaktivität liegt es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch diese Inhaltsstoffe in Form erfindungsgemäßer Granulate zu konfektionieren.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen.

Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- beziehungsweise iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin beziehungsweise Gluconolacton, Triazol beziehungsweise Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, zum Beispiel N-Alkylammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- beziehungsweise iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA).

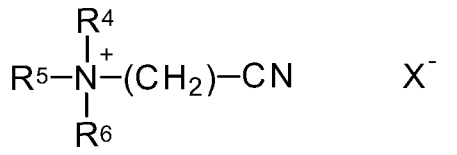
Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



,

in der R^1 für -H, $-CH_3$, einen C_{2-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, $-NH_2$, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24}-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24}-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2-CN$, $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, $-(CH_2CH_2-O)_nH$ mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



,

in der R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, wobei R^4 zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise $R^5 = R^6 = -CH_3$ und insbesondere $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$ gilt und Verbindungen der Formeln $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN\ X^-$, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN\ X^-$, $(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN\ X^-$, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2-CN\ X^-$, oder $(HO-CH_2-CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN\ X^-$ besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN\ X^-$, in welcher X^- für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthalten sein. Bei der Konzipierung erfindungsgemäßer Granulate, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmittel vorgesehen sind, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Granulate von Enzymen. Diese an sich etablierte Klasse von Inhaltsstoffen führt in Abhängigkeit von deren jeweiliger Spezifität zu einer entsprechenden Verbesserung der Reinigungsleistung der betreffenden Mittel. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, weitere Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen wie Peroxidasen und/oder Perhydrolasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden.

Mit erfindungsgemäßen Granulaten versehene Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent, bezogen auf aktives Protein. Bei der Konzipierung erfindungsgemäßer Granulate, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmittel vorgesehen sind, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinolyl-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden.

In Hinblick auf den Einsatz der erfindungsgemäßen Granulate im Rahmen von Wasch- und Reinigungsmitteln umfaßt Komponente (a) eines oder mehrere hydrolytische Enzyme und/oder Oxidoreduktasen, besonders bevorzugt α-Amylasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Hemicellulasen, Cellulasen, β-Glucanasen, Oxidasen, Katalasen, Peroxidasen und/oder Laccasen, hierunter besonders bevorzugt

oxidationsstabilisierte α-Amylasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Hemicellulasen, Cellulasen, β-Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen und/oder Laccasen.

Bevorzugte Ausführungsformen dieses Gegenstands bilden solche Enzymgranulate, wobei es sich bei dem Enzym um eines oder eine Mischung der folgenden Enzyme handelt: Protease, Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase und Perhydrolase, vorzugsweise um ein oxidationsstabilisiertes dieser jeweiligen Enzyme.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus Bacillus lentus, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus Bacillus lentus DSM 5483 (WO 91/02792 A1) leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab, die insbesondere in WO 92/21760 A1, WO 95/23221 A1, WO 02/088340 A2 und WO 03/038082 A2 beschrieben werden. Weitere verwendbare Proteasen aus verschiedenen Bacillus sp. und B. gibsonii gehen aus den Patentanmeldungen WO 03/054185 A1, WO 03/056017 A2, WO 03/055974 A2 und WO 03/054184 A1 hervor.

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

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

Desweiteren sind für diesen Zweck die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte α-Amylase aus Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) und die in der Anmeldung WO 02/44350 A2 beschriebene Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus B. agaradherens (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylolytischen Enzyme einsetzbar, die dem Sequenzraum von α-Amylasen angehören, der in der Anmeldung WO 03/002711 A2 definiert wird, und die, die in der Anmeldung WO 03/054177 A2 beschrieben werden. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar, beispielsweise die aus der Anmeldung DE 10138753 A1 oder Punktmutationen davon.

Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α-Amylase aus Aspergillus niger und A. oryzae geeignet. Weitere einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme®, letztere ebenfalls von der Firma Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können in erfindungsgemäße Granulate eingearbeitet werden.

Erfindungsgemäße Granulate können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten

Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus Humicola lanuginosa (Thermomyces lanuginosus) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus Fusarium solani pisi und Humicola insolens isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus Pseudomonas mendocina und Fusarium solanii isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

Erfindungsgemäße Granulate können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositions-wirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines „stone washed"-Effekts.

Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus H. insolens DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft® und Renozyme®. Letzteres basiert auf

der Anmeldung WO 96/29397 A1. Leistungsverbesserte Cellulase-Varianten gehen beispielsweise aus der Anmeldung WO 98/12307 A1 hervor. Ebenso sind die in der Anmeldung WO 97/14804 A1 offenbarten Cellulasen einsetzbar; beispielsweise die darin offenbarte 20 kD-EG aus Melanocarpus, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen aus Bacillus sp. CBS 670.93 und CBS 669.93 werden in WO 96/34092 A2 offenbart, wobei die aus Bacillus sp. CBS 670.93 von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge®Neutra.

Erfindungsgemäße Granulate für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln können insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanschmutzungen weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β-Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase® und Pektinex AR® von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec® B1L von der Firma AB Enzymes, unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA, und unter dem Namen Purabrite® von der Firma Genencor Int., Inc., Palo Alto, CA, USA, erhältlich. Eine geeignete β-Glucanase aus einem B. alcalophilus geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 99/06573 A1 hervor. Die aus B. subtilis gewonnene β-Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Granulate auch Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen (die bei niedrigen H_2O_2-Konzentrationen als Peroxidase reagieren), Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite® 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Als vorteilhaft einsetzbare Beispielsysteme für eine enzymatische Perhydrolyse sei auf die Anmeldung WO 98/45398 A1 verwiesen. Insbesondere für solch ein System brauchbare

Cholinoxidasen offenbart beispielsweise WO 2004/058955 A2. Modifizierte Proteasen mit ausgeprägter, an dieser Stelle ebenfalls vorteilhaft einsetzbarer Perhydrolaseaktivität, insbesondere zum Erzielen einer milden Bleiche in Textilwaschmitteln gehen aus der Anmeldung WO 2004/058961 A1 hervor. Ein kombiniertes enzymatisches Bleichsystem, umfassend eine Oxidase und eine Perhydrolase beschreibt die Anmeldung WO 2005/124012. Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Perhydrolasen offenbart auch WO 2005/056782 A2. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere derartige Granulate bevorzugt, welche ein enzymatisches Bleichsystem gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 oder eine Komponente davon enthalten. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellen somit Granulate dar, welche einen Teil eines enzymatisches Bleichsystems, umfassend mindestens eine Oxidase und mindestens eine Perhydrolase, enthalten, wobei die Oxidase ausgewählt ist unter

a) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 76,5%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 78%, 80%, 82%, 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt,
b) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 4 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 89%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt,
c) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 6 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 83,8%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt,

d) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 28 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 76,4%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 78%, 80%, 82%, 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt, und

e) Cholinoxidasen gemäß a), b), c) oder d), die durch ein- oder mehrfachen konservativen Aminosäurenaustausch aus einer Cholinoxidase gemäß a) bis d) oder durch Derivatisierung, Fragmentierung, Deletionsmutation oder Insertionsmutation einer Cholinoxidase gemäß a) bis d) erhältlich sind;

und/oder die Perhydrolase ausgewählt ist unter

f) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere Aminosäureaustausche an den Sequenzpositionen trägt, die ausgewählt sind unter 11, 15, 21, 38, 50, 54, 58, 77, 83, 89, 93, 96, 107, 117, 120, 134, 135, 136, 140, 147, 150, 154, 155, 160, 161, 171, 179, 180, 181, 194, 205, 208, 213, 216, 217, 238, 239, 251, 253, 257, 261,

g) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere Aminosäureaustausche an den Sequenzpositionen trägt, die ausgewählt sind unter 11, 58, 77, 89, 96, 117, 120, 134, 135, 136, 140, 147, 150, 161, 208, 216, 217, 238,

h) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere Aminosäureaustausche an den Sequenzpositionen trägt, die ausgewählt sind unter 58, 89, 96, 117, 216, 217,

i) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere der Aminosäureaustausche T58A oder T58Q, L89S, N96D, G117D, L216W und N217D aufweist,

j) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz mit einer der in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 in SEQ ID NO. 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 oder 24 angegebenen Aminosäuresequenzen zunehmend bevorzugt zu jeweils mindestens 70%, 72,5%, 75%, 77,5%, 80%, 82,5%, 85%, 87,5%, 90%, 92,5%, 95%, 97,5% und ganz besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt.

Zur Offenbarung der oben angegebenen Sequenzen der Perhydrolasen wird auf die Offenbarung in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 verwiesen.

Die in erfindungsgemäßen Granulaten eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen Bacillus, Streptomyces, Humicola, oder Pseudomonas, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen Bacillus oder durch filamentöse Fungi.

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

Analog den oben gemachten Ausführungen können die Enzyme zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation oder mit Stabilisatoren erfindungsgemäß konfektioniert werden.

Unter all diesen Enzymen sind solche besonders bevorzugt, die an sich gegenüber einer Oxidation vergleichsweise stabil oder beispielsweise über Punktmutagenese stabilisiert worden sind. Hierunter sind insbesondere die bereits erwähnten Handelsprodukte Everlase und Purafect® OxP als Beispiele für solche Proteasen und Duramyl als Beispiel für eine solche α-Amylase anzuführen.

Dies gilt insbesondere für die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, bei denen die Granulate nicht noch durch eine zusätzliche Beschichtung geschützt sind (siehe unten). In dieser Form kommen insbesondere bei Lagerung in einem flüssigen

Wasch- oder Reinigungsmittel die Granulate an sich mit den schädigenden Substanzen in Berührung (wenn auch in einem weit geringeren Ausmaß als wenn sie gar nicht oder nicht erfindungsgemäß granuliert wären). Somit sind vor allem die nahe der Granulatoberfläche befindlichen Enzymmoleküle gefährdet, insbesondere in dem Fall, wo ein gewisser Anteil des Lösungsmittels in die Granulate eindringt (auch ohne sie insgesamt zu desintegrieren). Somit ist es besonders vorteilhaft, wenn die betreffenden Enzyme ein gewisses Maß an Grundstabilität gegenüber einer oxidativen Inaktivierung aufweisen.

Erfindungsgemäß ist es bei der Granulatherstellung (siehe unten) besonders vorteilhaft, wenn eine flüssige Enzympräparation, beispielsweise unmittelbar aus der fermentativen Herstellung kommend, in wäßriger Lösung in den Brei zur Herstellung der Granulate eingearbeitet wird. Derartige „Flüssigenzym"-Präparationen sind auch kommerziell erhältlich, insbesondere von Proteasen und Amylasen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln konzipiert sind. Zur Herstellung der Granulate eignen sich beispielsweise flüssige Proteasepräparationen mit einem Enzymprotein-Gehalt von 0,1 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 40%, besonders bevorzugt 10 bis 35 %. Sie können gegebenenfalls durch an sich dem Fachmann bekannte Verfahren (zum Beispiel Konzentrierung über Rotationsverdampfen oder Verdünnen durch Zugabe von Puffer) auf eine für die Weiterverarbeitung geeignete Konzentration eingestellt werden.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden erfindungsgemäße Granulate, enthaltend als Komponente (b) (Adsorbens) eine oder mehrere der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: Talkum, Kieselsäure, Aluminiumoxid, Silikat, insbesondere Schichtsilikat und/oder Natriumaluminiumsilikat, Bentonit, Alumosilikat (Zeolith), Sulfat, Titandioxid und/oder Polyvinylalkohol (PVA), insbesondere teilhydrolysierten PVA, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Verbindungen.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 – 2500 (Molmassen von ca. 20.000 - 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98 – 99 beziehungsweise 87 – 89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-

Gruppen. Vollverseifte Polyvinylakohole haben eine Glasübergangstemperatur von 85°C und einen Schmelpunkt von 228°C. Die entsprechenden Werte für teilverseifte (87 – 89%) Produkte liegen mit ca. 58°C beziehungsweise 186°C deutlich niedriger. Letztere sind die erfindungsgemäß besonders geeigneten „teilhydrolysierten" PVA.

Granulate mit diesen Komponenten (b) zeichneten sich durch eine bemerkenswerte Stabilität und bei Einsatz im Rahmen einer Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur durch eine vortreffliche Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen aus. Dies ist mit den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung belegt.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden erfindungsgemäße Granulate, enthaltend als Komponente (c) (Bindemittel) eine oder mehrere der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharid oder substituiertes Polysaccharid, insbesondere Celluloseether, Polyvinylalkohol (PVA), insbesondere teilhydrolysierten PVA oder ethoxylierten PVA, ein Copolymer der genannten Verbindungen, insbesondere Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Verbindungen.

Denn Granulate mit diesen Komponenten (c) zeichneten sich durch eine bemerkenswerte Stabilität und bei Einsatz im Rahmen einer Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur durch eine vortreffliche Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen aus. Dies ist mit den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung belegt.

Als geeignete Stoffe seien beispielhaft das quervernetzte Polyvinylpyrrolidon Collidon CL (Handelsprodukt der Fa. BASF, Ludwigshafen) und die Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere Eudragit L100 (Fa. Degussa, Frankfurt / M.) und Collicoat MEA (BASF) erwähnt.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden erfindungsgemäße Granulate, enthaltend als Teil der Komponente (d) (Plastifizierer), eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: wasserdispergierbare organische Verbindung oder wasserdispergierbares organisches Polymer, insbesondere Polyethylenglykol (PEG), ganz besonders kurzkettiges PEG, Fettsäure oder Salz

einer Fettsäure, Triacetin, Triethylcitrat und/oder mehrwertigen Alkohol, vorzugsweise Fettsäure oder Salz einer Fettsäure, besonders bevorzugt Natriumstearat und/oder Natriumoleat.

Denn Granulate mit diesen Teilen der Komponente (d) zeichneten sich durch eine bemerkenswerte Stabilität und bei Einsatz im Rahmen einer Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur durch eine vortreffliche Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen aus. Dies ist mit den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung belegt.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden erfindungsgemäße Granulate, enthaltend als Teil der Komponente (d) (Löslichkeitsverbesserer), eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: wasserlösliches anorganisches Salz, Monosaccharid, insbesondere Glucose, Oligosaccharid, Polysaccharid, insbesondere Cellulose, kompaktierte Cellulose oder Cellulosederivat, quervernetztes organisches Polymer, insbesondere quervernetztes Polyvinylpyrrolidon oder quervernetztes Polyacrylat.

Denn Granulate mit diesen Teilen der Komponente (d) zeichneten sich durch eine bemerkenswerte Stabilität und bei Einsatz im Rahmen einer Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur durch eine vortreffliche Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen aus. Dies ist mit den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung belegt.

Um den Zerfall der erfindungsgemäßen Granulatpartikel zu erleichtern, ist es möglich, stark hygroskopische und/oder in Kontakt mit Wasser quellende Verbindungen als sogenannte Löslichkeitsverbesserer oder sogar Desintegrationshilfsmittel in diese einzuarbeiten. Hierdurch verkürzen sich die Zerfallszeiten. Diese sind an sich im Stand der Technik bekannt. So werden gemäß Römpp (9. Auflage, Band 6, S. 4440) und Voigt „Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) unter Tablettensprengmitteln beziehungsweise Zerfallsbeschleunigern Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als Sprengmittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen

vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Granulatpartikel in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere beziehungsweise modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden erfindungsgemäße Granulate, enthaltend die Komponenten:

(a) Enzym, vorzugsweise ein oxidationsstabilisiertes Enzym,

(b) 20 - 80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials (Adsorbens), ausgewählt aus der Gruppe: Aluminiumoxide, Silikate, insbesondere Natriumaluminiumsilikate, Alumosilikate (Zeolithe), Sulfate, Titandioxid und/oder Polyvinylalkohol (PVA), vorzugsweise teilhydrolysiertes PVA, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Inhaltsstoffe,

(c) 5 - 50 Gew.-% eines polymeren Bindemittels, ausgewählt aus der Gruppe: Polyacrylate, Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere und/oder Polyvinylalkohole (PVA), vorzugsweise teilhydrolysiertes PVA, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Inhaltsstoffe, und

(d) als optionale weitere Inhaltsstoffe:
0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat), Plastifizierer, ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäuren oder der Salze von Fettsäuren,
0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Löslichkeitsverbesserer, ausgewählt aus der Gruppe der Monosaccharide, vorzugsweise Glucose und/oder
0 - 25 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser und/oder Farbpigmente.

Denn hiervon umfaßte Granulate wurden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung erfolgreich auf ihre Stabilität und ihre Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen eines entsprechenden Wasch- oder Reinigungsmittels hin untersucht. Dies ist geht aus den Beispielen hervor und ist dort und bereits oben näher erläutert worden.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden erfindungsgemäße Granulate, enthaltend enthaltend die Komponenten:

(a) 3 bis 30 Gew.-% des sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs,

(b) 20 - 80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials (Adsorbens), ausgewählt aus der Gruppe: Talkum, Kieselsäure, Aluminiumoxide, Silikate, insbesondere Schichtsilikate, Natriumaluminiumsilikate, Bentonite und/oder Alumosilikate (Zeolithe), Sulfate, Titandioxid und/oder Polyvinylalkohol (PVA), vorzugsweise teilhydrolysiertes PVA,

(c) 5 - 25 Gew.-% eines nicht quervernetzten, organischen, polymeren Bindemittels, ausgewählt aus der Gruppe: Polyacrylate, Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polysaccharide oder substituierte Polysaccharide, insbesondere Celluloseether, Polyvinylalkohole (PVA), vorzugsweise teilhydrolysiertes PVA und/oder ethoxylierte Polyvinylalkohole und

(d) als optionale weitere Inhaltsstoffe:
0 - 33 Gew.-% (bezogen auf das Granulat), Plastifizierer, ausgewählt aus der Gruppe: wasserdispergierbare organische Verbindungen, wasserdispergierbare organische Polymere, Polyethylenglykole (PEG), insbesondere kurzkettige PEG, Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren, Triacetin und/oder Triethylcitrat oder mehrfachfunktionelle Alkohole wie Glycerin oder 1,2-Propylenglycol,
0 - 10 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Löslichkeitsverbesserer, ausgewählt aus der Gruppe: wasserlösliche anorganische Salze, Monosaccharide, vorzugsweise Glucose, Oligosaccharide, und Quellmittel, insbesondere als Sprengmittel geeignete Verbindungen, insbesondere Cellulose, kompaktierte Cellulose, Cellulosederivate

und/oder quervernetzte organische Polymere, vorzugsweise quervernetzte Polyvinylpyrrolidone und/oder
10 - 25 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser ,
Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, pH-Puffersubstanzen, Antioxidantien, die Dichte regulierende Verbindungen und/oder weitere Inhaltsstoffe.

Denn hiervon umfaßte Granulate wurden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung erfolgreich auf ihre Stabilität und ihre Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen eines entsprechenden Wasch- oder Reinigungsmittels hin untersucht. Dies ist geht aus den Beispielen hervor und ist dort und bereits oben näher erläutert worden.

In dieser Hinsicht ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Granulate weisen folgende Zusammensetzungen auf:

(a) 3 bis 7 Gew.-% Enzym, vorzugsweise ein oxidationsstablisiertes Enzym,

(b) 30 - 80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials(Adsorbens), ausgewählt aus der Gruppe: Aluminiumoxide, Silikate, insbesondere Natriumaluminiumsilikate, Alumosilikate (Zeolithe), Sulfate, Titandioxid und/oder Polyvinylalkohol (PVA), vorzugsweise teilhydrolysiertes PVA, besonders bevorzugt eine Kombination von zwei oder drei dieser Inhaltsstoffe,

(c) 5 - 25 Gew.-% eines polymeren Bindemittels, ausgewählt aus der Gruppe: Polyacrylate, und/oder Polyvinylalkohole (PVA), vorzugsweise hydrolysiertes PVA, besonders bevorzugt eine Kombination von zwei oder drei dieser Inhaltsstoffe, und

(d) als optionale weitere Inhaltsstoffe:
0 - 33 Gew.-% (bezogen auf das Granulat), Plastifizierer, ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäuren oder der Salze von Fettsäuren,
0 - 10 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Löslichkeitsverbesserer, ausgewählt aus der Gruppe der Monosaccharide, vorzugsweise Glucose und/oder
10 - 25 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser und/oder Farbpigmente.

Denn hiervon umfaßte Granulate wurden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung erfolgreich auf ihre Stabilität und ihre Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen eines entsprechenden Wasch- oder Reinigungsmittels hin untersucht. Dies ist geht aus den Beispielen hervor und ist dort und bereits oben näher erläutert worden.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein erfindungsgemäßes Granulat, welches zusätzlich mit einer ein- oder mehrfachen Beschichtung (Coating) überzogen ist.

Diese zusätzliche Beschichtung dient insbesondere dem zusätzlichen Schutz der Inhaltsstoffe, kann aber auch andere Zwecke erfüllen, beispielsweise die Verzögerung der Freisetzung, die Verbesserung der Schüttguteigenschaften, zum Beispiel die Absenkung der Staubrate, die Erhöhung der Stabilität und/oder die Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds.

Derartige Granulate vom sogenannten Kern/Schale-Typ sowie Verfahren und Apparate zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt. Die Herstellverfahren spiegeln sich zumeist auch im Aufbau der Beschichtung wieder. Übersichten über diese Verfahren und Apparate bieten beispielsweise die Handbücher „Wirbelschicht-Sprühgranulation" von H.Uhlemann und L.Mörl, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000, Kap. 14.3 (Umhüllen), S. 461 bis 473, und „Agglomeration Processes. Phenomena, Technologies, Equipment" von W.Pietsch, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Granulate kann beispielsweise ein Kugelcoater (Turbojet) eingesetzt werden, beschrieben in der Dissertation von Karin Wöstheinrich, „Einsatzmöglichkeiten des Hüttlin-Kugelcoaters HKC 05-TJ unter Einbeziehung von Simulationen", die als Online-Dissertation unter der URL http://w210.ub.uni-tuebingen.de/dbt/volltexte/2000/134/index.html. einsehbar ist (aufgerufen am 5.4.2005).

Bei einem geeigneten Beschichtungsprozeß werden die Granulatpartikel, vorzugsweise Enzympartikel, in dem Heißluftstrom vorgelegt und über einen Top-Sprayer das Beschichtungsmaterial aufgesprüht. Dies erfolgt unter Trocknungsbedingungen, das heißt 40-45°C, so daß das Produkt ca. 35-38°C aufweist und trocken bleibt.

Bevorzugte derartige Verfahren und Verfahrensprodukte sind dadurch gekennzeichnet, daß die Enzymgranulatpartikel mit einer wäßrigen Emulsion auf Basis von Silikonöl beschichtet werden.

Nicht minder bevorzugte derartige Verfahren und Verfahrensprodukte sind dadurch gekennzeichnet, daß die Enzymgranulatpartikel mit einer anorganisches Pigment enthaltenden Polymerlösung beschichtet werden.

Hierbei handelt es sich beispielsweise um Verfahren und Verfahrensprodukte mit der Polymer-Komponente PEG, PVA, PVP, Stärke, Stärkederivat, Cellulose, Cellulosederivat oder deren Gemische oder deren Copolymere und Kaolin, TiO_2 und/oder Antioxidantien als anorganisches Pigment.

Hierbei kann es vorteilhaft sein, das Polymer in Form einer wäßrigen Lösung, zum Beispiel als wäßrige PEG-Lösung einzusetzen. Optional kann der Beschichtung auch Tensid, beispielsweise Niotensid mit ca. 80 EO eingesetzt werden.

Folgende Beschichtungsverfahren und hierdurch erhältliche erfindungsgemäße beschichtete Granulate sind besonders bevorzugt:
(1.) eine pigmenthaltige Beschichtung aus: (a) 5 bis 70 Gew.-% (bezogen auf die Beschichtung) feinem, anorganischen, wasserunlöslichen Pigment, (b) 45 bis 90 Gew.-% einer organischen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 70°C und (c) bis 20 Gew.-% eines schüttfähigkeitsverbessernden Agens; solch eine Beschichtung geht aus EP 944704 B1 hervor;
(2.) eine Beschichtung, enthaltend ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen aufgebracht wird; solch eine Beschichtung geht aus WO 03/020868 A1 hervor;

(3.) eine Mischung aus TiO_2, Harnstoff und Polyethylenglucol mit einem Wassergehalt von weniger als 50 Gew.-% aufgebracht wird; solch eine Beschichtung wird in der nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE 102004062326.0 beschrieben;
(4.) Emulsionen auf Basis von Silikonöl, wobei diese in Form von Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O), Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W), multiplen Emulsionen (W/O/W) und Nano- sowie Mikroemulsionen aufgetragen werden;
(5.) gemäß der nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE 102004062326.0 abriebfeste umhüllte Enzymgranulate, die dadurch herstellbar sind, daß man die Granulatpartikel mit einer harnstoffhaltigen wäßrigen Zubereitung beaufschlagt und das Wasser zumindest anteilig durch Trocknen entfernt. Vorteilhaftwerweise werden dieser Anmeldung zufolge zunächst die Feinanteile des vorgelegten unbreschichteten Granulats über ein zweistufiges Windsichten entfernt und anschließend die sehr abriebfeste Schicht aus Harnstoff/PEG/TiO_2 mit einem Wassergehalt von weniger als 50% aufgebracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein erfindungsgemäß beschichtetes Granulat, wobei die Beschichtung zu mehr als 50 Gew.-% aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen besteht: wasserdispergierbare Stoffe, wasserdispergierbares und/oder wasserlösliches Polymer, Fettsäure, Salz einer Fettsäure, Fettalkohol, Paraffin, Polyvinylacetat, Polyacrylat, Polymethacrylat, Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer, Polyvinylpyrrolidon, Celluloseether, Polyvinylalkohol und ethoxylierten Polyvinylalkohol.

Denn wie aus den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung hervorgeht, weisen erfindungsgemäße Granulate mit einer zusätzlichen Polymerbeschichtung erhöhte Stabilitätswerte auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein erfindungsgemäßes mit Polymer beschichtetes Granulat, wobei es sich bei dem wasserlöslichen Polymer um Polyacrylat oder ein Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer handelt und/oder bei dem Celluloseether um Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) oder Carboxymethylcellulose (CMC).

Denn wie aus den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung hervorgeht, weisen erfindungsgemäße Granulate mit einer zusätzlichen Polymerbeschichtung erhöhte Stabilitätswerte auf. Konkret wurde in Beispiel 4 eine Beschichtung mit einem kommerziell erhältlichen Polyacrylat (Methycrylsäure-Ethyl-Acrylat-Copolymer (1:1)) durchgeführt, welche hervorragende Stabilitätswerte erbracht hat. Ebenso eignet sich hierfür das kommerziell erhältliche Polymer Kollicoat MEA von der Fa. BASF.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein erfindungsgemäßes beschichtetes Granulat, wobei die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Füllstoffe enthält, ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Partikel, vorzugsweise Silicat oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Talkum.

Solche Füllstoffe können beispielsweise dazu dienen, um die Plastizität der betreffenden Beschichtung und/oder der erhaltenen Partikel insgesamt zu beeinflussen, um ihre Diffusionsdichtigkeit zu verbessern oder um die Schüttdichte der Partikel zu regulieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein erfindungsgemäßes beschichtetes Granulat, wobei die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Weichmacher enthält, ausgewählt aus der Gruppe: Triethylcitrat, Triacetin, mehrfachfunktionellen Alkohol, insbesondere 1,2-Propandiol, und Polyethylenglycol.

Denn wie aus den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung hervorgeht, weisen erfindungsgemäße Granulate mit einer zusätzlichen Polymerbeschichtung erhöhte Stabilitätswerte auf. Konkret wurde in Beispiel 4 die Beschichtung mit einem kommerziell erhältlichen Polyacrylat (Methycrylsäure-Ethyl-Acrylat-Copolymer (1:1)) durchgeführt, welchem zusätzlich als Weichmacher ein Anteil von 5% (bezogen auf das Beschichtungspolymer) zugesetzt worden ist. Dies hat sich positiv auf die Verarbeitbarkeit des Materials und somit letztlich auf die vorteilhaften Eigenschaften des erhaltenen beschichteten Granulats ausgewirkt.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein erfindungsgemäßes beschichtetes Granulat, wobei die Beschichtung zusätzlich Farbpigment enthält, vorzugsweise Titandioxid.

Wie oben beschrieben dienen Farbpigmente erfindungsgemäß der Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds der Granulate und können sich auch insgesamt positiv auf die Plastizität des jeweiligen Materials auswirken. Analog hierzu liegt es im Bereich der vorliegenden Erfindung, diese Eigenschaften auch der Beschichtung beziehungsweise dem Beschichtungsmaterial zu verleihen.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein erfindungsgemäßes beschichtetes Granulat, wobei die Beschichtung zusätzlich eine oder mehrere als Antioxidantien wirkende Verbindungen enthält.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung, wo sich insbesondere die Aufgabe gestellt hat, Inhaltsstoffe gegen Bleichmittel, das heißt gegen Oxidation zu schützen, ist es sinnvoll und von der vorliegenden Anmeldung umfaßt, diese Schutzfunktion der Granulate um einen zusätzlichen, über die Beschichtung ausgeübten Schutz zu ergänzen. Sie enthält deshalb vorteilhafterweise Antioxidantien.

Antioxidantien sind an sich dem Fachmann bekannt. So ist es beispielsweise geläufig, die Stabilität von Enzymen gegenüber oxidativem Zerfall durch schwefelhaltige Reduktionsmittel, Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker zu Antioxidantien erhöhen (siehe oben). Weitere an dieser Stelle als geeignet zu nennende Verbindungen sind beispielsweise Ascorbinsäure, Tocopherol, Gallate, Thiosulfate substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite, Phosphonate und Vitamin E.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein erfindungsgemäßes beschichtetes Granulat, wobei die Beschichtung 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% des unbeschichteten Granulats beträgt.

Diese Angabe bezieht sich auf das fertig konfektionierte Granulat. Im Augenblick der Herstellung können diese Werte noch geringfügig anders sein, weil Granualte, auch nach ihrer Beschichtung überblicherweise noch einem Trocknungsschritt unterzogen werden. Hierbei verringert sich der Wasseranteil sowohl des Kerns als auch der Beschichtung, wodurch sich auch Unterschiede in der Relation der Wasseranteile zueinander ergeben können. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn vergleichsweise verdünnte, das heißt besonders wasserhaltige Enzympräparationen in den Kern eingearbeitet worden sind oder wenn mit einer wäßrigen Suspension eines an sich hydrophoben Beschichtungsmaterials beschichtet worden ist. Im letztgenannten Fall ist der Wassergehalt der schließlich erhaltenen Beschichtung deutlich niedriger als der des Kerns.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein erfindungsgemäßes unbeschichtetes oder beschichtetes Granulat, mit einem mittleren Partikel-Durchmesser von 100 bis 3.000 µm, vorzugsweise 200 bis 2.500 µm, besonders bevorzugt 400 bis 2.000 µm.

Diese Größe richtet sich zum einen nach dem Herstellungsprozeß, wonach beschichtete Granulate in der Regel einen etwas größeren Durchmesser als unbeschichtete besitzen. Zum anderen richtet sie sich nach dem Einsatzgebiet. Ferner haben sich diese Größenbereiche als vorteilhaft herausgestellt, um im Augenblick des Einsatzes der betreffenden Mittel eine rasche Desintegration und Freisetzung der Inhaltsstoffe zu erzielen und zudem dem Produkt einen besonderen ästhetischen Eindruck zu verleihen.

Zusätzlich ist es visuell ansprechender und zudem hinsichtlich der Handhabbarkeit und zur Erzielung eines gleichbleibenden Wirkungsprofils vorteilhaft, die Granulatpartikel in einer möglichst einheitlichen Größenverteilung vorzulegen, wobei je nach Herstellverfahren gewisse Schwankungsbreiten zu berücksichtigen sind. Die Größe der Partikel kann nach dem Fachmann an sich bekannten Variationen der zur Herstellung der Partikel, insbesondere der unbeschichteten Partikel, angewendeten Herstellverfahren reguliert werden. So sind solche durch Extrusion erhältlichen Granulate bevorzugt, bei denen 90% aller Partikel innerhalb eines Bereichs von ± 20% der mittleren Größe vorliegen. Dies kann über die Düsenplatte gesteuert werden.

Bei den über Wirbelschichtverfahren erhältlichen Granulaten sind solche bevorzugt, bei denen 90% aller Partikel innerhalb eines Bereichs von ± 50% der mittleren Größe vorliegen. Dies kann wie letztlich auch für die Extrudate über Absieben gewährleistet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein erfindungsgemäßes unbeschichtetes oder beschichtetes Granulat mit einer durchschnittlichen Dichte von 1,00 bis 1,50, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml.

Möglichkeiten zur Regulation der Dichte sind dem Fachmann an sich bekannt und wurden oben auch schon angeführt. Die erfindungsgemäße Regulation der Dichte ist vorteilhaft, um das Granulat der Dichte des für den Einsatz vorgesehenen Mittels anzugleichen. So enthalten erfindungsgemäße flüssige oder gelförmige Mittel (siehe unten) Granulatpartikel mit praktisch der gleichen Dichte wie die umgebende Matrix, um sowohl Sedimendation als auch Aufrahmung zu vermeiden.

Die Dichte der in Beispiel 4 der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Granulate liegt jeweils bei ca. 1,29 g/ml.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Verfahren zur Herstellung eines jeden erfindungsgemäßen Granulats.

Verfahren zur Herstellung von Granulaten sensitiver Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe sind dem Fachmann an sich bekannt. Hierzu sei an die oben bereits erwähnten Handbücher und Darstellungen erinnert. Insbesondere zur Herstellung von Enzymgranulaten besteht ein umfangreicher Stand der Technik.

Ein vorteilhaftes Vorgehen, auf der Grundlage einer flüssigen, konzentrierten wäßrigen Enzympräpartation kann so beschrieben werden: Das Enzymkonzentrat wird dem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch einer erfindungsrelevanten Zusammensetzung zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht

klebende Partikel überführen und bei Anwendung höheren Drucks plastisch verformen und extrudieren läßt. Das rieselfähige Vorgemisch wird in im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Kneter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei sich die Masse als Folge der mechanischen Bearbeitung auf Temperaturen zwischen 15 und 80°C, insbesondere 40°C und 60°C, insbesondere auf 45°C bis 55°C erwärmen kann. Vorteilhaft ist erfindungsgemäß eine Extrusionstemperatur von unter 60°C und ein Extrusionsdruck im Bereich von 30 bis 130 bar, insbesondere im Bereich von 50 bis 90 bar.

Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,7 bis 1,2 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,0 mm. Es kann auch vorteilhaft sein, die aus der Düsenplatte des Extruders austretende Masse nicht sofort am Düsenkopf abzuschlagen, sondern eine Kühlstrecke zwischenzuschalten, nach deren Durchlaufen die Granulation in einer Schneidevorrichtung erfolgt.

Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet, verrundet und/oder beschichtet werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerhacker verlassenden zylindrischen Partikel vor dem Umhüllen zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer® in der Technik verbreitet und beispielsweise in DE 2137042 und DE 2137043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung werden die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35°C bis 70°C und insbesondere bei einer

Produkttemperatur von nicht über 60°C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, getrocknet, falls sie zuvor höhere Wassergehalte aufgewiesen haben.

Verfahren zur Beschichtung von Granulaten sind oben bereits erwähnt worden. Hierfür sind im Stand der Technik Verfahren bekannt, nach denen die Beschichtungsmaterialien, insbesondere solche mit einer wachsartigen Struktur (das heißt oberhalb der Raumtempratur liegenden Schmelpunkten) in Form einer Schmelze aufgebracht werden, oder solche, nach denen insbesondere organische Beschichtungsmaterialien als Lösung in einem organischen Lösungsmittel aufgebracht werden. Bei all diesen Verfahren handelt es sich um mögliche Verwirklichungen der vorliegenden Erfindung. Bevorzugt sind jedoch solche, nach denen die Beschichtungsmaterialien in Form einer wäßrigen Lösung oder Suspension aufgebracht werden und das überschüssige Wasser anschließend gegebenenfalls verdampft wird. Denn hierbei verringert man das Risiko der Denaturierung von in den Granulatpatzikeln enthaltenen Enzymen bei erhöhter Temperatur oder dem Kontakt mit den betreffenden Lösungsmitteln. Auch enthaltene Parfüms könnten mit organischen Lösungsmitteln wieder aus den Partikeln herausgelöst werden. Auch hinsichtlich des Umweltschutzes ist die Beschichtung mithilfe von Wasser als Lösungsmittel bevorzugt.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung haben sich, wie den bisherigen Ausführungen entnommen und auch an dieser Schilderung erkannt werden kann, folgende Verfahrensvarianten jeweils und insbesondere in Kombination miteinander als vorteilhaft herausgestellt:

- Erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das Adsorbens (b) als überwiegend trockene Substanz vorgelegt und die Enzymkomponente (a) als flüssige Präparation eingearbeitet wird;
- Erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das Bindemittel (c) gleichzeitig mit der flüssigen Enzymkomponente (a) eingearbeitet wird, vorzugsweise in Form einer vorherigen Abmischung dieser beiden Komponenten miteinander;
- Erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das Adsorbens (b) in einem Mischer oder einer Wirbelschichtapparatur vorgelegt und das Bindemittel (b) und die

flüssige Enzymkomponente (a) einzeln oder unter vorheriger Abmischung aufgesprüht werden, wodurch es zu einem an sich homogenen Agglomerat kommt;

- Erfindungsgemäßes Verfahren, wobei gegebenenfalls enthaltene weitere Feststoffe zusammen mit dem Adsorbens (b) vermischt und vorgelegt werden;
- Erfindungsgemäßes Verfahren, wobei gegebenenfalls enthaltene weitere flüssige Stoffe als flüssige Präparation(en) eingearbeitet werden, optional unter vorherigem Mischen oder Emulgieren mit einer der anderen flüssigen Komponenten;
- Erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Inhaltsstoffe extrudiert und optional spheronisiert und/oder optional beschichtet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um erfindungsgemäße Verfahren, wobei mindestens ein unter Verfahrensbedingungen flüssiger Inhaltsstoff während des Extrusionsprozesses separat zugeführt wird.

Dies gilt beispielsweise für eine flüssige Präparation des einzuarbeitenden sensitiven Inhaltsstoffs (a), insbesondere eine flüssige Enzympräparation. Sie kann durch eine separate Flüssigdosiervorrichtung an einem beliebigen Punkt der Verfahrenslänge des Extruders zudosiert werden, während die Komponenten (b), (c) und (d) zu Beginn der Verfahrenslänge als rieselfähiges Granulat oder als Pulveraufmischung zugeführt werden.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung haben sich, wie den bisherigen Ausführungen entnommen und auch an dieser Schilderung erkannt werden kann, auch folgende Verfahrensvarianten jeweils und insbesondere in Kombination miteinander und mit den bereits genannten als vorteilhaft herausgestellt:

- Erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Dichte der erhaltenen Granulatpartikel durch Zugabe von Stoffen mit höherer oder niedrigerer Dichte als zusätzliche Komponente des Adsorbens (a) oder als weiterer Inhaltsstoff (d) auf durchschnittliche Dichten von 1,00 bis 1,50, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml eingestellt wird;
- Erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Enzymgranulats, wobei das Beschichtungsmaterial in einer

Wirbelschichtapparatur aus einer wäßrigen Lösung/Suspension auf die zu beschichtenden Partikel aufgesprüht wird;

- Erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Enzymgranulats, wobei die Gesamtmasse des Beschichtungsmaterials 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% der vorgelegten Masse der zu beschichtenden Partikel beträgt.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen sensitiven Inhaltsstoff in Form eines erfindungsgemäßen Granulats.

Erfindungsgemäß werden feste, flüssige oder gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung gestellt, die empfindliche Inhaltsstoffe, insbesondere Enzyme mit einem guten Schutz gegen andere, insbesondere bleichende Inhaltsstoffe enthalten. Diese Konfektionierungsform ist zur Ausübung ihrer Schutzfunktion physikalisch weitgehend stabil. Andererseits zeigt sie bei der Anwendung, das heißt im Augenblick der Verdünnung durch die wäßrige Waschflotte ein gutes Freisetzungsverhalten, so daß die Enzyme schnell in aktiver Form bereitstehen, und auf dem Waschgut praktisch keine Rückstände hinterlassen.

Unter einem Wasch- oder Reinigungsmittel ist im Sinne der vorliegenden Erfindung jede denkbare Reinigungsmittelart zu verstehen, sowohl Konzentrate als auch unverdünnt anzuwendende Mittel, zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in der Waschmaschine oder bei der Hand-Wäsche, beziehungsweise -Reinigung. Dazu gehören beispielsweise Waschmittel für Textilien, Teppiche, oder Naturfasern, für die nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Waschmittel verwendet wird. Dazu gehören beispielsweise auch Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen oder manuelle Geschirrspülmittel oder Reiniger für harte Oberflächen wie Metall, Glas, Porzellan, Keramik, Kacheln, Stein, lackierte Oberflächen, Kunststoffe, Holz oder Leder; für solche wird nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Reinigungsmittel verwendet.

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen alle nach dem Stand der Technik etablierten und/oder alle zweckmäßigen Darreichungsformen der

erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel. Dazu zählen insbesondere feste, pulverförmige, Mittel, gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen, komprimiert oder nicht komprimiert; ferner gehören beispielsweise dazu: Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches, sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt.

Neben Granulaten, vorzugsweise von Enzymen (siehe oben), enthält ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe wie Enzymstabilisatoren (siehe oben), Tenside, zum Beispiel nichtionische, anionische und/oder amphotere Tenside, und/oder Bleichmittel, und/oder Builder, sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, unter denen insbesondere folgende zu nennen sind: andere, insbesondere die oben bereits aufgeführten Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Abrasivstoffe, Farb- und/oder Duftstoffe, sowie mikrobielle Wirkstoffe und/oder UV-Absorbenzien.

Zur Herstellung und Zusammensetzung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln besteht ein umfangreicher Stand der Technik, auf den hier verwiesen wird. Üblicherweise werden die Mittel auf spezielle Probleme zugeschnitten, was beispielsweise die Anschmutzungen, Einsatztemperaturen und -Medien oder Applizierungsmöglichkeiten betrifft. In derartige Optimierungen werden die erfindungsgemäßen Granualte einbezogen, beispielsweise hinsichtlich ihres Auflösungsverhaltens oder Abstimmung der enthaltenen Komponenten.

Entsprechend diesen Ausführungen stellt auch die Verwendung der als erfindungsgemäß beschriebenen Granulate als Zumischkomponente in Wasch- oder Reinigungsmitteln einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Das erfindungsgemäße oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Enzymgranulat wird zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vermischen der Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Enzymgranulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im

Bereich von 0,7 bis 2,0 mm auf. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,4 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,4 bis 2,0 mm. Das Verfahren ist aber nicht auf diese Teilchengrößen eingeschränkt, sondern überdeckt ein dem Anwendungsgebiet entsprechendes breites Korngrößenspektrum, üblicherweise liegt der durchschnittliche Teilchendurchmesser (d_{50}) zwischen 0,1 bis mehr als 2 mm.

Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält neben den erfindungsgemäßen Granulaten Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden Der Gesamttensidgehalt des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels liegt vorzugsweise unterhalb von 40 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Waschmittel.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-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 eingeengte 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 Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten beziehungsweise PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere beziehungsweise PO-EO-PO-Copolymere. 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.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung 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. Alkylglykoside sind bekannte, milde Tenside.

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.

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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),

$$\begin{array}{l} \quad R^1 \\ \quad | \\ R\text{-}CO\text{-}N\text{-}[Z] \end{array} \qquad (I)$$

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R1 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.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),

$$\begin{array}{l} \quad R^1\text{-}O\text{-}R^2 \\ \quad | \\ R\text{-}CO\text{-}N\text{-}[Z] \end{array} \qquad (II)$$

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

[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 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in dem Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-% und insbesondere 9 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel.

Neben den nichtionischen Tensiden kann das Wasch- oder Reinigungsmittel auch anionische Tenside enthalten. 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, das heißt 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 beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

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, beispiels-

weise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester 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}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

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.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{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 eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Insbesondere bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Bei Einsatz in PAP-haltigen Mitteln hat es sich aufgrund der Reaktivität dieses Oxidationsmittels als vorteilhaft herausgestellt, den Gehalt an Tensiden mit einfach und vor allem mit mehrfach ungesättigten C-Ketten gering zu halten.

Die 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.

Der Gehalt eines Wasch- oder Reinigungsmittels an anionischen Tensiden beträgt vorteilhafterweise 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Zusätzlich zu dem/den Tensid(en) kann das Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch- oder Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren,

Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, weitere Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, neutrale Füllsalze, wechmachende Komponenten sowie UV-Absorber.

Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann auch einen zweiten, vorzugsweise stickstoffhaltigen, Farbübertragungsinhibitor, enthalten. Beispiele für zweite Farbübertragungsinhibitoren sind: Polymere oder Copolymere von cyclischen Aminen wie beispielsweise Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI), Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI), Polyvinylpyridin-N-oxid, Poly-N-carboxymethyl-4-vinylpyridiumchlorid sowie Mischungen daraus.

Die eingesetzten Polyvinylpyrrolidone (PVP) besitzen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 2.500 bis 400.000 und sind kommerziell von ISP Chemicals als PVP K 15, PVP K 30, PVP K 60 oder PVP K 90 oder von der BASF als Sokalan® HP 50 oder Sokalan® HP 53 erhältlich.

Die eingesetzten Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 100.000 auf. Kommerziell erhältlich ist ein PVP/PVI-Copolymer beispielsweise von der BASF unter der Bezeichnung Sokalan® HP 56.

Die Menge an zweitem Farbübertragungsinhibitor, falls vorhanden, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasch- oder Reinigungsmittel liegt bevorzugt von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-% und mehr bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-%.

Als Gerüststoffe, die in dem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot H_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \bullet yH_2O$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff „amorph" auch „röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis maximal 50 nm und insbesondere bis maximal 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

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

$$n Na_2O \cdot (1-n)K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2 - 2,5)SiO_2 \cdot (3,5 - 5,5)\ H_2O$$
$$n = 0,90 - 1,0$$

beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12}-C_{14}-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Organische Gerüststoffe, welche in dem Wasch- oder Reinigungsmittel vorhanden sein können, 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) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Werts von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Weitere einsetzbare Säuerungsmittel sind bekannte pH-Regulatoren wie Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydrogensulfat.

Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70 000 g / mol.

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.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2 000 bis 20 000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen

Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2 000 bis 10 000 g / mol, und besonders bevorzugt von 3 000 bis 5 000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignete Polymere können auch Substanzen umfassen, die teilweise oder vollständig aus Einheiten aus Vinylalkohol oder dessen Derivaten bestehen.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2 000 bis 70 000 g / mol, vorzugsweise 20 000 bis 50 000 g / mol und insbesondere 30 000 bis 40 000 g / mol. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als wäßrige Lösung oder vorzugsweise als Pulver eingesetzt werden.

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

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 beziehungsweise Vinylalkohol-Derivate oder als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Gerüststoffe polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind

Polyasparaginsäuren beziehungsweise deren Salze und Derivate, die neben Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Gerüststoffe 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.

Weitere geeignete organische Gerüststoffe sind Dextrine, beispielsweise Oligomere beziehungsweise Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 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 2 000 bis 30 000 g/mol.

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. Ein an C_6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylen-diamindisuccinat, sind weitere geeignete Gerüststoffe. 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.

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

Für Flüssigformulierungen besonders geeignet und somit im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt sind Gerüststoffe wie Citronensäure/Citrate, Polycarboxylate und Phosphonate.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxopyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Persulfate beziehungsweise Perschwefelsäure. Brauchbar ist auch das Harnstoffperoxohydrat Percarbamid, das durch die Formel $H_2N–CO–NH_2 \cdot H_2O_2$ beschrieben werden kann. Insbesondere beim Einsatz der Mittel für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten, obwohl deren Einsatz prinzipiell auch bei Mitteln für die Textilwäsche möglich ist. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy-α-Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ε-Phthalimidoperoxycapronsäure (Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxy-

brassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Besonders vorteilhaft werden Perboratmonohydrat, Percarbonat oder PAP eingesetzt vorzugsweise PAP.

Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische 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-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

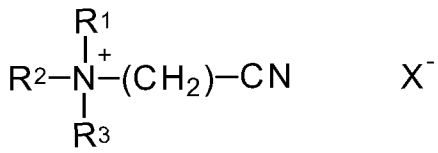
Der Gehalt der Mittel an Bleichmittel kann 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2 bis 20 Gew.-% betragen. Der Aktivsauerstoffgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der maschinellen Geschirrspülmittel, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise zwischen 0,3 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,6 und 8 Gew.-%, beispielsweise 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Mittel weisen einen Aktivsauerstoffgehalt oberhalb von 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 0,8 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 1,0 Gew.-% auf. PAP als besonders geeignetes Bleichmittel besitzt mit nur ca. 5% Aktivsauerstoff (bezogen auf das Molekül) einen nominell vergleichsweise geringen Aktivsauerstoffgehalt, besitzt aber eine so hohe Reaktivität, daß PAP-Gehalte von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, erfindungsgemäß sind.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine gute Bleichwirkung zu erreichen, können die Mittel auch Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls

substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- beziehungsweise iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 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 beziehungsweise Gluconolacton, Triazol beziehungsweise Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, zum Beispiel N-Alkylammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- beziehungsweise iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA).

Derartige Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten sein.

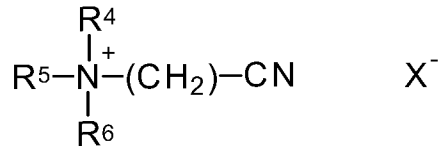
Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



,

in der R^1 für -H, $-CH_3$, einen C_{2-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, $-NH_2$, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24}-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24}-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2-CN$, $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, $-(CH_2CH_2-O)_nH$ mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



,

in der R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, wobei R^4 zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise $R^5 = R^6 = -CH_3$ und insbesondere $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$ gilt und Verbindungen der Formeln $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-,

$(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, oder (HO-CH_2-$CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^- besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, in welcher X^- für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet.

Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = $OC(O)CH_3$).

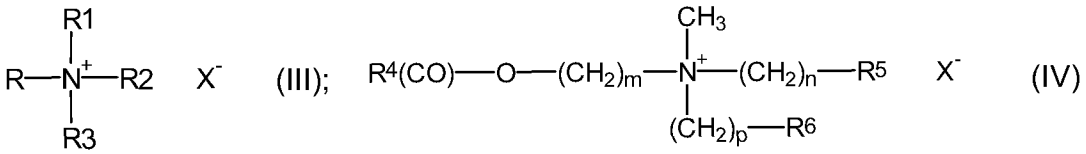
Bleichkatalysatoren können in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der

bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt werden. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

Es kann auch bevorzugt sein, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel ein weichmachendes Wasch- oder Reinigungsmittel („2in1“) ist. Zu diesem Zweck enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel neben dem Farbübertragungsinhibitor und den Tensiden auch eine weichmachende Komponente.

Die weichmachende Komponente umfasst beispielsweise quaternäre Ammonium-verbindungen wie Monoalk(en)yltrimethylammonium-Verbindungen, Dialk(en)yldimethylammonium-Verbindungen, Mono-, Di- oder Triester von Fettsäuren mit Alkanolaminen.

Geeignete Beispiele für quaternäre Ammoniumverbindungen sind beispielsweise in den Formeln (III) und (IV) gezeigt:



(III);

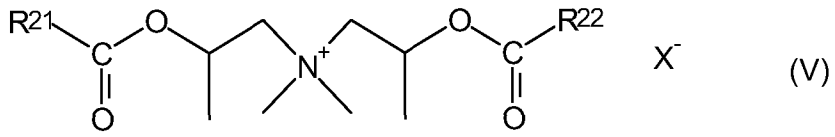
(IV)

wobei in (III) R für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen gesättigten C_1-C_4 Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R^2 und R^3 entweder gleich R oder R^1 sind oder für einen aromatischen Rest stehen. X^- steht entweder für ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (III) sind Monotalgtrimethylammoniumchlorid, Monostearyltrimethylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

Verbindungen der Formel (IV), (V) und (VI) sind so genannte Esterquats. Esterquats zeichnen sich durch eine hervorragende biologische Abbaubarkeit aus. In Formel (IV)

steht R^4 für einen aliphatischen Alk(en)ylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und/oder gegebenenfalls mit Substituenten; R^5 steht für H, OH oder O(CO)R^7, R^6 steht unabhängig von R^5 für H, OH oder O(CO)R^8, wobei R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Alk(en)ylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. m, n und p können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X^- kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen Anionen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^5 die Gruppe O(CO)R^7 darstellt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^5 die Gruppe O(CO)R^7 darstellt und R^4 und R^7 Alk(en)ylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen sind. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^6 zudem für OH steht. Beispiele für Verbindungen der Formel (IV) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyloxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat, 1,2-Bis-[talgacyloxy]-3-trimethylammoniumpropanchlorid oder Methyl-N,N-bis(stearoyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat.

Werden quaternierte Verbindungen der Formel (IV) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 1 und 100, bevorzugt zwischen 5 und 80, mehr bevorzugt zwischen 10 und 60 und insbesondere zwischen 15 und 45 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von größer als 30 : 70, vorzugsweise größer als 50 : 50 und insbesondere gleich oder größer als 60 : 40 haben. Handelsübliche Beispiele sind die von Stepan unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate oder die unter Dehyquart® bekannten Produkte von Cognis, die unter Rewoquat® bekannten Produkte von Degussa beziehungsweise die unter Tetranyl® bekannten Produkte von Kao. Weitere bevorzugte Verbindungen sind die Diesterquats der Formel (V), die unter dem Namen Rewoquat® W 222 LM beziehungsweise CR 3099 erhältlich sind.

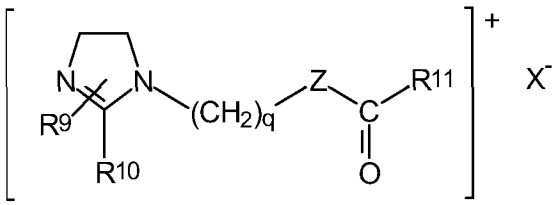


(V)

R^{21} und R^{22} stehen dabei unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Rest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen.

Anstelle der Estergruppe O(CO)R, wobei R für einen langkettigen Alk(en)ylrest steht, können weichmachende Verbindungen eingesetzt werden, die folgende Gruppen aufweisen: RO(CO), N(CO)R oder RN(CO) weisen, wobei von diesen Gruppen N(CO)R-Gruppen bevorzugt sind.

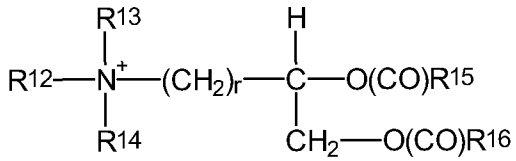
Neben den oben beschriebenen quaternären Verbindungen können auch andere Verbindungen als weichmachende Komponente eingesetzt werden, wie beispielsweise quaternäre Imidazoliniumverbindungen der Formel (VI),



(VI);

wobei R^9 für H oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^{10} alternativ auch für $O(CO)R^{20}$ stehen kann, wobei R^{20} einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und X^- ein Anion ist. q kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 4 annehmen.

Weitere besonders bevorzugte weichmachende Verbindungen sind durch Formel (VII) beschrieben,



(VII);

wobei R^{12}, R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für eine C_{1-4}-Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht, R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig ausgewählt eine C_{8-28}-Alkylgruppe darstellt, X^- ein Anion ist und r eine Zahl zwischen 0 und 5 ist. Ein bevorzugtes Beispiel einer kationischen Abscheidungshilfe gemäß Formel (VII) ist 2,3-Bis[talgacyloxy]-3-trimethylammoniumpropanchlorid.

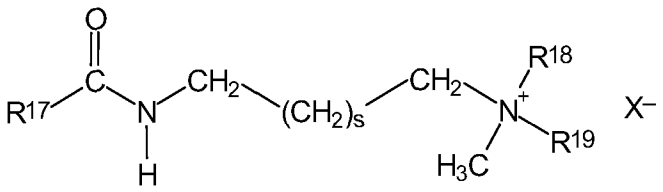
Weitere erfindungsgemäß verwendbare weichmachende Komponenten stellen quaternisierten Proteinhydrolysate oder protonierte Amine dar.

Weiterhin sind auch kationische Polymere geeignete weichmachende Komponente. Zu den geeigneten kationischen Polymeren zählen die Polyquaternium-Polymere, wie sie im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance, Inc., 1997), insbesondere die auch als Merquats bezeichneten Polyquaternium-6-, Polyquaternium-7-, Polyquaternium-10-Polymere (Polymer JR, LR und KG Reihe von Amerchol), Polyquaternium-4-Copolymere, wie Pfropfcopolymere mit einen Cellulosegerüst und quartären Ammoniumgruppen, die über Allyldimethylammonium-chlorid gebunden sind, kationische Cellulosederivate, wie kationisches Guar, wie Guarhydroxypropyltriammoniumchlorid, und ähnliche quaternierte Guar-Derivate (zum Beispiel Cosmedia Guar von Cognis oder die Jaguar Reihe von Rhodia), kationische quaternäre Zuckerderivate (kationische Alkylpolyglucoside), zum Beispiel das Handelsprodukt Glucquat® 100, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride", Copolymere von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymere von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosiliconpolymere und Copolymere.

Ebenfalls einsetzbar sind polyquaternierte Polymere (zum Beispiel Luviquat® Care von BASF) und auch kationische Biopolymere auf Chitinbasis und deren Derivate, beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Chitosan® (Hersteller: Cognis) erhältliche Polymer.

Einige der genannten kationischen Polymere weisen zusätzlich haut- und/oder textilpflegende Eigenschaften auf.

Ebenfalls einsetzbar sind Verbindungen der Formel (VIII),



(VIII);

R^{17} kann ein aliphatischer Alk(en)ylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen sein. s kann Werte zwischen 0 und 5 annehmen. R^{18} und R^{19} stehen unabhängig voneinander jeweils für H, C_{1-4}-Alkyl oder Hydroxyalkyl und X^- ist ein Anion.

Weitere geeignete weichmachende Komponenten umfassen protonierte oder quaternierte Polyamine.

Besonders bevorzugte weichmachende Komponenten sind alkylierte quaternäre Ammoniumverbindungen, von denen mindestens eine Alkylkette durch eine Estergruppe und/oder Amidogruppe unterbrochen ist. Ganz besonders bevorzugt sind N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-(ditalgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat oder Bis-(palmitoyloxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat.

Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann ein Verdickungsmittel enthalten. Das Verdickungsmittel kann beispielsweise einen Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum,

Gellan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum, Johannisbrotkernmehl, Agar-Agar, Tragant, Gummi arabicum, Pektine, Polyosen, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein umfassen. Aber auch abgewandelte Naturstoffe wie modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt, können als Verdickungsmittel eingesetzt werden.

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verdickern zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI- Bezeichnung gemäß „International Dictionary of Cosmetic Ingredients" der „The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)": Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind unter anderem von der Firma 3V Sigma unter dem Handelsnamen Polygel®, zum Beispiel Polygel DA, und von der Firma Noveon (vormals B.F. Goodrich) unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, zum Beispiel Carbopol 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol 941 (Molekulargewicht ca. 1. 250.000) oder Carbopol 934 (Molekulargewicht ca. 3. 000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS- Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego® Polymer erhältlich sind, zum Beispiel die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (vernetzt), Acusol 810, Acusol 820, Acusol 823 und Acusol 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C_{10-30}-

Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C_{10-30} Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. Noveon (vormals B.F. Goodrich) unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, zum Beispiel das hydrophobierte Carbopol ETD 2623 und Carbopol 1382 (INCI Acrylates/C_{10-30} Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol Aqua 30 (früher Carbopol EX 473).

Ein weiteres bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan Gum, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β-1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan Gums bestimmt.

Als Verdickungsmittel kommt auch ein Fettalkohol in Frage. Fettalkohole können verzweigt oder nichtverzweigt sowie nativen Ursprungs oder petrochemischen Ursprungs sein. Bevorzugte Fettalkohole haben eine C-Kettenlänge von 10 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 12 bis 18. Bevorzugt werden Mischungen unterschiedlicher C-Kettenlängen, wie Talgfettalkohol oder Kokosfettalkohol, eingesetzt. Beispiele sind Lorol ® Spezial (C_{12-14}-ROH) oder Lorol® Technisch (C_{12-18}-ROH) (beide ex Cognis).

Eine weitere geeignete Klasse von Verdickungsmitteln sind silicatische Partikel, wie sie zum Beispiel unter dem Handelsnahmen Optigel oder Thixogel (Fa. Südchemie) angeboten werden oder auch Kieselsäure. Besonders bevorzugt ist Optigel WX (Südchemie).

Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann 0,01 bis 3 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% Verdickungsmittel enthalten. Die Menge an eingesetztem Verdickungsmittel

ist dabei abhängig von der Art des Verdickungsmittels und dem gewünschten Grad der Verdickung.

Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann weitere, auch nicht erfindungsgemäß granulierte Enzyme enthalten. Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen beziehungsweise lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen beziehungsweise andere Glykosylhydrolasen, Hemicellulase, Cutinasen, β-Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Perhydrolasen und/oder Laccasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche beziehungsweise zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyceus griseus und Humicola insolens gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen beziehungsweise Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β-Glucosidasen, die auch

Cellobiasen genannt werden, beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können verkapselt sein oder an Trägerstoffe adsorbiert sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, der Enzymflüssigformulierung(en) oder der Enzymgranulate in einem Wasch- oder Reinigungsmittel kann beispielsweise etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 3,5 Gew.-% betragen.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, besonders geeignete Anionen sind die Sulfate. Der Anteil an Elektrolyten in dem Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

Nichtwässrige Lösungsmittel, die dem Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in dem

Wasch- oder Reinigungsmittel in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt aber unter 12 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 9 Gew.-% eingesetzt werden.

Um den pH-Wert des Wasch- oder Reinigungsmittels in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren beziehungsweise Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen beziehungsweise aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 10 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Der pH-Wert des Wasch- oder Reinigungsmittels liegt geeigenterweise zwischen 3 und 7, bevorzugt zwischen 3,5 und 6,5, besonders bevorzugt zwischen 4,0 und 5,5.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Wasch- oder Reinigungsmittels ein oder mehrere (gegebenenfalls zusätzliche) Parfüms in einer Menge von üblicherweise bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-%. Hierfür kommen grundsätzlich alle im Stand der Technik für dieses Einsatzgebiet beschriebenen Parfüms, insbesondere die oben bereits als erfindungsgemäß konfektionierbar beschriebenen Parfüms in Frage.

Als Parfümöle beziehungsweise Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, zum Beispiel die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind.

Um den ästhetischen Eindruck des Wasch- oder Reinigungsmittels zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der

Textilbehandlungsmittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben. Hierfür sind insbesondere Phthalocyanin-Farbstoffe geeignet.

Als Schauminhibitoren, die in den Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Geeignete Soil-Release-Polymere, die auch als „Antiredepositionsmittel" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure beziehungsweise von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Geeignete Derivate umfassen die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner") können den Textilbehandlungsmitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten textilen Flächengebilden zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten beziehungsweise vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4´-Diamino-2,2´-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4´-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen

Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0 % und 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Wasch- oder Reinigungsmittels, eingesetzt.

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

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Wasch- oder Reinigungsmittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die Textilbehandlungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und

Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Textilbehandlungsmittel können Konservierungsmittel enthalten, wobei vorzugsweise nur solche eingesetzt werden, die kein oder nur ein geringes hautsensibilisierendes Potential besitzen. Beispiele sind Sorbinsäure und seine Salze, Benzoesäure und seine Salze, Salicylsäure und seine Salze, Phenoxyethanol, Ameisensäure und seine Salze, 3-Iodo-2-propynylbutylcarbamat, Natrium N-(hydroxymethyl)glycinat, Biphenyl-2-ol sowie Mischungen davon. Ein geeignetes Konservierungsmittel stellt die lösungsmittelfreie, wässrige Kombination von Diazolidinylharnstoff, Natriumbenzoat und Kaliumsorbat (erhältlich als Euxyl® K 500 ex Schuelke & Mayr) dar, welches in einem pH-Bereich bis 7 eingesetzt werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Textilbehandlungsmitteln und/oder den behandelten textilen Flächengebilden zu verhindern, können die Wasch- oder Reinigungsmittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite, Phosphonate und Vitamin E.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Wasch- oder Reinigungsmitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quaternäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (beziehungsweise

Stearyl-)dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für textile Flächengebilde beziehungsweise als Zusatz zu Textilbehandlungsmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des der Wiederbenetzbarkeit der behandelten textilen Flächengebilde und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten textilen Flächengebilde können in den Textilbehandlungsmitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Wasch- oder Reinigungsmittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind beziehungsweise Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt werden können.

Schließlich kann das Wasch- oder Reinigungsmittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten textilen Flächengebilde aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die

Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure-Trinatriumsalz (MGDA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in dem Wasch- oder Reinigungsmittel in Mengen von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 1,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonsäure) (DTPMP beziehungsweise DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können zum Waschen und/oder Reinigen von textilen Flächengebilden, insbesondere gefärbten textilen Flächengebilden, verwendet werden.

Zur Herstellung des Wasch- oder Reinigungsmittels wird zunächst eine Basisrezeptur mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren hergestellt, bei dem beispielsweise die Bestandteile der Basisrezeptur einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, nichtwässrige Lösungsmittel und Tenside, zweckmäßigerweise vorgelegt werden und die weiteren Bestandteile, Fettalkyldialkylhydroxyethyl-ammonium-Salz als Farbübertragungsinhibitor, portionsweise hinzugefügt werden. Ein gesondertes Erwärmen bei der Herstellung ist nicht erforderlich, wenn es gewünscht ist, sollte die Temperatur der Mischung 80°C nicht übersteigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Erfindungsgegenstands handelt es sich um ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches überwiegend flüssig, gelförmig oder pastös und vorzugsweise wasserhaltig ist.

Bei den erfindungsgemäßen bleichmittelhaltigen flüssigen oder gelförmigen Mitteln handelt es sich vorzugsweise um Vollwaschmittel zur Textilreinigung, die ein vom Anwender als ästhetisch empfundenes Fließverhalten und/oder eine gute Herstellbarkeit besitzen.

In bevorzugten Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstands handelt es sich um erfindungsgemäße, folgendermaßen gekennzeichnete Wasch- oder Reinigungsmittel:

- mit einem Wassergehalt von zunehmend bevorzugt 5 bis 95, 10 bis 90, 20 bis 80, 30 bis 70, 40 bis 60, 45 bis 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mit einem Wassergehalt von 50 Gew.-%,
- mit einem Gehalt eines anorganischen Salzes, vorzugsweise eines Sulfats, besonders bevorzugt Natriumsulfat, von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 10 Gew.-% in der flüssigen, gelförmigen beziehungsweise pastösen Phase und/oder
- mit einer Dichte von 1,00 bis 1,50 g/ml, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30 g/ml, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml.

Denn über die Regulierung des Wasser- und/oder Elektrolygehalts dieser Mittel und (damit möglicherweise verbunden) ihrer Dichte – die dem Fachmann an sich bekannt sind – können sie hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften an die der Granulatpartikel angepaßt werden. Das Optimum aus Dichte, Beschaffenheit und Auflösungsverhalten der Partikel und Wasser- und/oder Elektrolytgehalt und Dichte der Mittel ist im Einzelfall experimentell zu ermitteln. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, daß die Partikel nicht vorzeitig desintegrieren. Vorteilhaft, vielfach gewünscht und auf diese Weise erreichbar ist auch ein Schweben der Partikel in einem flüssigen Mittel.

Die Dichte des in Beispiel 5 der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Mittels liegt bei ca. 1,094 g/ml, während die der hierin eingearbeiteten Partikel ca. 1,29 g/ml beträgt. Daran erkennt man, daß beide Dichten nicht zwangsläufig identisch sein müssen, sondern innerhalb einer gewissen Bandbreite voneinander abweichen können. Denn es kommen noch weitere Oberflächeneffekte (Ladungen, Hydrophobizitäts/Hydrophilie-Effekte etc.) hinzu, die im Einzelnen experimentell auszugleichen sind. Ferner erfolgt eine Stabilisierung der Partikel in Schwebe durch

das Fließverhalten der Mittel. Insbesondere sorgt in flüssigen oder gelförmigen Mitteln das Vorhandensein einer Fließgrenze für eine wirkungsvolle Stabilisierung der Partikelphase.

In bevorzugten Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstands handelt es sich um erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein Bleichmittel, ausgewählt aus der Gruppe: enzymatisches Bleichsystem, anorganisches Bleichsystem, organisches Bleichsystem oder eine Mischung davon.

Bleichsysteme für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind an sich bekannt und oben bereits ausgeführt worden. Auch enzymatische Systeme sind oben bereits beschrieben worden und können in erfindungsgemäßen Mitteln in erfindungsgemäß granulierter Form oder auf auf andere Weise zugesetzt werden, solange zumindest ein erfindungsgemäßes Granulat enthalten ist. Das kann beispielsweise auch das Substrat eines solchen Bleichenzyms sein (siehe oben).

Entsprechend diesen Erläuterungen bilden bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei dem Bleichmittel um

(i) H_2O_2 oder ein H_2O_2-bildendes System, insbesondere Percarbonat,

(ii) H_2O_2 oder ein H_2O_2-bildendes System, jeweils in Kombination mit einem Peroxycarbonsäure-Precursor, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED),

(iii) eine vorgeformte Peroxycarbonsäure, insbesondere 1,12-Diperdodecandisäure (DPDDA), Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP), besonders bevorzugt PAP oder

(iv) um eine Kombination von (a), (b) und/oder (c) handelt.

Denn hierbei handelt es sich zum einen um besonders leistungsfähige Bleichmittel (siehe oben). Zum anderen ist in den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung gerade eine erfindungsgemäße, mit entsprechenden Partikeln versetzte Rezeptur dargestellt, die zusätzlich PAP enthält. Anhand dieser Beispiele zeigt sich die Überlegenheit der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel, wobei das Bleichmittel in dem flüssigen oder gelförmigen Mittel als Partikel vorliegt, vorzugsweise als beschichtetes Partikel.

Möglichkeiten zur Realisierung dieses Gedankens sind bereits einleitend dargestellt worden. Es sei insbesondere auf die Anmeldungen WO 2004/110610 A1, WO 2004/110612 A1 und WO 2004/110611 A1 verwiesen. Wenn auch die darin beschriebenen Beschichtungen allein nicht ausreichend waren, um in flüssiger Form eingearbeitete Enzyme zu stabilisieren, ist es dorch vorteilhaft, diese Möglichkeiten, das Bleichmittel zu verkapseln mit den erfindungsgemäßen Granulaten sensitiver Inhaltsstoffe zu kombinieren. Es kommt auf diese Weise zu einem zusätzlich verbesserten Schutz der empfindlichen Inhaltsstoffe.

Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel, wobei der sensitive Inhaltsstoff ein oxidatives Enzym ist.

Auf diese Weise wird zum einen das oxidative Enzym gegenüber einwirkenden Verbindungen, beispielsweise vor den hochkonzentrierten Tensiden einer Flüssigwaschmittelrezeptur geschützt. Zum anderen können Enzym und Substrat auf diese Weise vorneinander zumindest weitgehend getrennt werden, so daß es erst im Augenblick des Einsatzes, das heißt dem Aufplatzen der Granulatpartikel bei starker Verdünnung mit Wasser zu einer Reaktion zwischen beiden kommt. Auf diese Weise wird das Substrat nicht vorzeitig verbraucht und steht praktisch vollständig für den gewünschten Einsatz zur Verfügung.

Entsprechend den bisherigen Ausführungen wird die vorliegende Erfindung auch durch geeignete Verwendungsmöglichkeiten verwirklicht, um sensitive Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe in Form von Granulaten vergleichsweise stabil zu konfektionieren.

Erfindungsgemäß ist deshalb die Verwendung der Komponenten:

(b) partikuläres Trägermaterial (Adsorbens),

(c) eines von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoffs als Bindemittel und

(d) optional weiteren, von (b) und (c) unterschiedlichen Inhaltsstoffen,
um in inniger Mischung dieser Komponenten mit einem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (Komponente a) ein Granulat dieses sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs herzustellen, welches einen Desintegrationsindex von mindestens 50% nach 24 Stunden aufweist.

In einer den bisherigen Erläuterungen entsprechend bevorzugten Verwendung liegen die Komponenten (b) und (c) in einem Gew.-%-Verhältnis von (b) zu (c) von 1 : 50 zu 50 : 1, vorzugsweise von 1 : 20 zu 20 : 1, besonders bevorzugt von 1 : 5 zu 5 : 1 vor.

Entsprechend bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung mit den folgenden Komponenten:

(a) dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff,

(b) 10 - 80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials (Adsorbens),

(c) 3 - 50 Gew.-% eines von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoffs als Bindemittel, und

(d) als optionale weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe:
0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Plastifizierer,
0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Löslichkeitsverbesserer (Quellmittel, Desintegrationshilfsmittel, Sprengmittel) und/oder
0 - 40 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser,
Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, pH-Puffersubstanzen, Antioxidantien, die Dichte regulierende Verbindungen und/oder weitere Inhaltsstoffe.

Entsprechend bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung, wobei es sich bei dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff um ein Parfüm, einen optischen Aufheller, einen Bleichaktivator oder um ein Enzym, vorzugsweise um ein Enzym, besonders bevorzugt um ein oxidationsstabilisiertes Enzym handelt.

Weitere Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts ergeben sich in entsprechender Weise aus den bisherigen Darstellungen der erfindungsgemäßen Granulate, deren Herstellverfahren und/oder Wasch- und Reinigungsmittel.

Weitere Ausführungsformen aller Erfindungsaspekte ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des Enzym-Granulats E1

Aus folgenden Bestandteilen wurde ein Extrudat (Granulat E1) hergestellt:

Nr.	Menge [g]	Inhaltsstoff
1	80	Polyvinylalkohol (Viskosität 4,5±0,5; Saponifikations-Nummer 270-310 mg KOH/g; Handelsprodukt Erkol® M05/290 der Fa. Erkol, Tarragona, Spanien)
2	140	Natriumstearat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
3	20	Natrium-Aluminiumsilikat (mittlere Teilchengröße 3,5 µm; Handelsprodukt Wessalith® P = Wessalith® 4000; Fa. Degussa, Frankfurt / M., Deutschland)
4	80	Aluminium-Oxid (Handelsprodukt Disperal® P3; Fa. Sasol, Hamburg, Deutschland)
5	60	Titandioxid (Fa. Kronos, Leverkusen, Deutschland)
6	456	Flüssige Proteasepräparation (handelsübliches Produkt, enthaltend 95% Wasser, Rest: reines, durch Punktmutagense gegen Oxidation stabilisiertes Enzymprotein und 1,2-Ethylenglycol als Stabilisator; ca. 160.000 HPE/g)

Dazu wurden alle pulverförmigen und trockenen Substanzen 1 bis 5 vorgemischt und mit einer Pulverdosierung in einen Doppelschneckenextruder Typ 20 / 40D der Firma Brabender (Duisburg, Deutschland) eingebracht (Schneckendurchmesser D: 20 mm; Verfahrenslänge des Extruders: 40 x D, das heißt 800 mm). Hierbei herrschten am Düseneinzug eine Temperatur von 50°C und ein Druck von 30 bar; ferner wurden am Extruder ein Drehmoment von 37 Nm und eine Schneckendrehzahl von 100 rpm eingestellt. Nach 12D erfolgte unter Verwendung einer Labordosierpumpe Typ M5 Lewa Lab (Fa. Hermann Ott AG, Leonberg) die Zugabe der flüssigen Komponente 6. Das Förderverhältnis der Pulverdosierung zur Flüssigdosierung betrug 13 : 0,6-0,4.

Anschließend wurde auf einer Verfahrenslänge von 28 x D homogenisiert und plastifiziert. Für die Konfektionierung wurde die Enzymmasse durch eine Rundstrangdüse (Durchmesser 1 mm) auf ein Transportband ausgetragen und nach einer Kühlstrecke von 1m in einen Granulator Typ 881203, (Fa. Brabender) geführt. Die entstandenen zylindrischen Extrudat-Partikel wurden mechanisch verrundet.

Diese Granulate bestanden (a) zu ca. 5% aus reinem Enzym; die übrigen Komponenten sind somit in folgenden Mengen enthalten: (b) 36 Gew.-% partikuläres Trägermaterial, bestehend aus Wessalith, Dispersal und TiO_2, (c) 18 Gew.-% Bindemittel, bestehend aus PVA, (d) 31 Gew.-% Plastifizierer, bestehend aus Natriumstearat, und ca. 10% Wasser. Ein Teil des partikulären Trägermaterials, nämlich das TiO_2, welches für sich betrachtet 13% der Gesamtmasse des Granulats ausmacht, dient zudem als Farbpigment. Das Gewichtsverhältnis von (b) zu (c) lag bei ca 2:1.

Beispiel 2
Herstellung des Enzym-Granulats E2

Aus folgenden Bestandteilen wurde ein Extrudat (Granulat E2) hergestellt:

Nr.	Menge [g]	Inhaltsstoff
1	110	Polyvinylalkohol (Erkol® M05/290)
2	120	Natriumstearat (Fa. Riedel/Fluka)
3	40	Natrium-Aluminiumsilikat (Wessalith® 4000)
4	40	Glucose
5	80	Aluminiumoxid (Disperal® P3)
6	40	Titandioxid (Fa. Kronos)
7	516	Flüssige Proteasepräparation (wie in Beispiel 1)

Die Granulation erfolgte bis auf folgende Abweichungen wie in Beispiel 1:

- Alle pulverförmigen und trockenen Substanzen, das heißt hier die Komponenten 1 bis 6, wurden vorgemischt und in den Extruder eingebracht;

- das Förderverhältnis der Pulverdosierung zur Flüssigdosierung betrug 15 : 0,6-0,4;
- als Druck wurden 5 bis 15 bar eingestellt und
- als Drehmoment 23 Nm.

Diese Granulate bestehen zu ca. 5% aus reinem Enzym; die übrigen Komponenten sind somit in folgenden Mengen enthalten: (b) 31 Gew.-% partikuläres Trägermaterial, bestehend aus Wessalith, Dispersal und TiO_2, (c) 22 Gew.-% Bindemittel, bestehend aus PVA, (d) 24 Gew.-% Plastifizierer, bestehend aus Natriumstearat, 8 Gew.-% Löslichkeitsverbesserer, bestehend aus Glucose und ca. 10% Wasser. Ein Teil des partikulären Trägermaterials, nämlich das TiO_2, welches für sich betrachtet 8% der Gesamtmasse des Granulats ausmacht, dient zudem als Farbpigment. Das Gewichtsverhältnis von (b) zu (c) lag bei ca. 1,4:1.

Beispiel 3
Herstellung der Wirbelschicht-Granulate E3, E4 und E5

Für drei weitere Granulate wurden folgende Trägermaterialkomponenten verwendet:

(E3) Natriumaluminumsilikat, (Handelsname Wessalith® 4000; Hersteller: Degussa, Frankfurt/M., Deutschland),

(E4) partiell hydrolysierter PVA (Handelsname Mowiol® 4-88; Hersteller Fa. Clariant, Frankfurt/M., Deutschland) und

(E5) Natriumsulfat

Für die drei Granulate E3, E4 und E5 wurden davon jeweils 600 g in der Wirbelschichtanlage der Fa. Fielder-Aeromatic (Bubendorf, Schweiz) vorgelegt. Sie wurden dann mit einer Mischung von 500ml Protease-Lösung (Everlase®16 L, Fa. Novozymes A/S) und mit 500 ml einer 10%-igen Lösung eines Polyacrylats (Methycrylsäure-Ethyl-Acrylat-Copolymer (1:1); Handelsprodukt Eudragit® L 100-55 der Fa. Röhm, Darmstadt, Deutschland; inzwischen Fa. Degussa, Frankfurt / M.), die zuvor mit konzentrierter Natronlauge auf pH 7,2 eingestellt worden ist, bei 60°C

besprüht. Das dadurch erhaltene Granulat wurde auf eine Teilchengröße von 0,6 mm – 1,2 mm abgesiebt.

Neben der Proteasekomponente (ca. 5 Gew.-%) und Wasser (ca. 10 Gew.-%) enthielten diese Granulate also 78 Gew.-% des partikulären Trägermaterials (b) (Natriumaluminumsilikat, PVA beziehungsweise Natriumsulfat) und 7 Gew.-% des Bindemittels (c) (Polyacrylat). Das Gewichtsverhältnis von (b) zu (c) lag bei ca 11:1.

Beispiel 4
Herstellung beschichteter Wirbelschicht-Granulate E3c, E4c und E5c

Jeweils 900 g der gemäß Beispiel 3 hergestellten Enzymgranulate E3, E4 und E5 wurden mit 1.800 ml einer 10%igen Lösung von Eudragit® L 100-55 (siehe oben), die zuvor mit konzentrierter Natronlauge auf pH 7,2 eingestellt worden ist und der als Weichmacher 5% Triethylcitrat (bezogen auf den Polymergehalt) zugesetzt worden waren, in der in Beispiel 3 verwendeten Wirbelschichtanlage bei 60°C besprüht. Hierdurch wurden die beschichteten Enzymgranulate erhalten, die über ein 2.000 µm-Sieb abgesiebt wurden. Sie tragen nun die Bezeichnungen E3c, E4c und E5c.

Die konfektionierten Granulate E3c, E4c und E5c enthielten also eine Beschichtung, die jeweils ca. 21% der Masse des Granulatkerns ausmachte. Die Dichte der beschichteten Granulate lag jeweils bei ca. 1,29 g/ml.

Beispiel 5
Herstellung von flüssigen Vollwaschmittelrezepturen

Es wurden flüssige Vollwaschmittel folgender Zusammensetzungen hergestellt, wobei die Menge in Gew.-% jeweils auf den Aktivstoffgehalt bezogen ist:

Nr.	Menge [Gew.-% Aktivstoff]	Inhaltsstoff
1	16,5	Lineares Natrium-Alkylbenzolsulfonat (Handelsprodukt Maranil®; Fa. Cognis, Düsseldorf)
2	10	Nichtionisches Tensid (C_{12}-$_{18}$-Fettalkoholethoxylat (7 EO); Handelsprodukt Dehydol® LT 7; Fa. Cognis)
3	1	Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-Na4-Salz (HEDP; Sequion® 10 H 60; Fa. Polygon Chemie, Olten, Schweiz)
4	3	Natriumcitrat
5	8	Natriumsulfat
6	3	Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) als Granulat (400 – 1.200 µm; Handelsprodukt Eureco® W; Fa. Solvay Solexis; Bussi, Italien)
7	3,5	Enzymgranulate E1, E2, E3c, E4c oder E5c
8	0,25	Xanthan-Gum; Handelsprodukt TGCS; Fa. Jungbunzlauer Xanthan, Pernhofen, Österreich)
9	1	Parfüm
10	0,1	Silicon-Entschäumer (Handelsprodukt DC 2-3910; Fa. Wacker, München)
11	ad 100	Wasser

Die Herstellung erfolgte, indem das Wasser in einem Rührbehälter vorgelegt wurde und dazu das Xanthan zugegeben wurde. Nach dem Quellen des Xanthans (30 min) wurde das Sulfat zugegeben. Danach erfolgte die Zugabe der Tenside und der weiteren Rohstoffe in der angegebenen Reihenfolge, unter Rühren. Der pH-Wert wurde durch konzentrierte NaOH auf 5,0 ± 0,2 eingestellt.

Hierdurch wurden die Flüssigwaschmittelrezepturen F1 (mit E1), F2 (mit E2), F3c (mit E3c), F4c (mit E4c) und F5c (mit E5c) erhalten.

Deren Dichte der Flüssigphase wurde mit ca. 1,094 g/ml ermittelt.

Beispiel 6

Herstellung von Vergleichsrezepturen gemäß Stand der Technik

Es wurden flüssige Vollwaschmittel der in Beispiel 5 angegebenen Zusammensetzung hergestellt, allerdings mit dem Unterschied, daß als Komponente 7 kommerziell verfügbare Anbietungsformen der Protease eingesetzt wurden, und zwar jeweils die Protease Everlase von der Fa. Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark. Hierdurch wurden folgende Vergleichsrezepturen erhalten:

V1: mit 3,5% Everlase® 12 T (Granulat)

V2: mit 2% Everlase® 16 L (Flüssigenzym), Gewichtsausgleich in der Rezeptur: Wasser

Es ist zu vermuten, daß die Beschichtung dieses Granulats in Übereinstimmung mit zahlreichen Beschreibungen aus dem Stand der Technik, beispielsweise der Anmeldung WO 97/39116 A1 als wesentliche Inhaltsstoffe PEG und Titandioxid enthielt.

Beispiel 7

Bestimmung der Lagerstabilitäten

Die nach dem vorangegangenen Beispiel hergestellten Rezepturen F1, F2, F3c, F4c, F5c sowie V1 und V2 wurden bei einer Lagertemperatur von 25°C in gasdicht verschlossenen Glasflaschen eingelagert. Nach Zeiträumen von 1, 2, 4 und 8 Wochen wurde die Enzymaktivität mit Hilfe einer „Continuous Flow Apparatur" (Firma Skalar, Erkelenz) bestimmt. Die Methode beruht auf der Spaltung von Casein, Anfärbung der Hydrolyseprodukte mit Trinitrobenzolsulfonsäure und deren photometrischer Bestimmung. Grundsätzlich ist auch jede andere Proteaseaktivitäts-Bestimmungs-methode anwendbar, die nicht durch anwesende Tenside beeinträchtigt wird.

In der folgenden Tabelle ist die prozentuale Restaktivität der Protease, bezogen auf die Ausgangsaktivität unmittelbar nach der Herstellung der Proben, nach den jeweiligen Lagerzeiten angegeben:

Probe	1 Woche	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen
V1	45	30	15	0
V2	0	0	0	0
F1	96	89	77	55
F2	94	87	75	48
F3c	92	87	69	40
F4c	95	88	68	45
F5c	100	89	77	56

Man beobachtet, daß das in flüssiger Form vorgelegte Enzym in Probe V2 vermutlich durch das enthaltene Bleichmittel binnen kürzester Zeit vollständig inaktiviert wird.

Das kommerziell verfügbare Enzymgranulat in V1 zeigt eine höhere, jedoch keinesfalls befriedigende Stabilität. Die Granulation und Beschichtung hat also ein Einwirken des Bleichmittels während der Lagerung nur unzureichend verhindern können. Weiter wurde bei V1 beobachtet, daß dessen Granulate im Laufe der Zeit desintegrieren.

Demgegenüber zeichnen sich bereits die unbeschichteten Granulate E1 und E2 durch eine deutlich länger anhaltende hohe Enzymaktivität aus, was de facto eine höhere Enzymstabilität bedeutet. Dies ist insbesondere deshalb bemerkenswert, weil die betreffende Rezeptur mehr als 50 Gew.-% Wasser enthält. Beide Granulate blieben hinsichtlich ihrer Form unverändert, das heißt sie zerfielen nicht.

Die Ergebnisse zu den Rezepturen E3c, E4c und E5c zeigen, daß auch mithilfe des gewählten Beschichtungsmittels eine beträchtliche Stabilisierung erzielt werden kann. E5c mit Natriumsulfat als partikuläres Trägermaterial des Kerns zeigt hierbei jeweils die absolut besten Werte, gefolgt von E4c mit PVA als Trägermaterial des Kerns. Auch diese Granulate blieben hinsichtlich ihrer Form unverändert, das heißt sie zerfielen nicht.

Eine Kombination von E1 (Granulatkern mit PVA, Natriumstearat, Natrium-Aluminiumsilikat, Aluminiumoxid und Titandioxid) mit einer Beschichtung gemäß Beispiel 4 (Polyacrylat/Triethylcitrat) ergab eine zusätzliche Stabilitätserhöhung.

Beispiel 8

Herstellung des Enzym-Granulats E6

Aus folgenden Bestandteilen wurde wie in Beispiel 1 beschrieben ein Extrudat (Granulat E6) hergestellt:

Nr.	Menge [g]	Menge [Gew.-%]	Inhaltsstoff
1	80	13	Polyvinylalkohol (Viskosität 4,5±0,5; Saponifikations-Nummer 270-310 mg KOH/g; Handelsprodukt Erkol M05/290 der Fa. Erkol, Tarragona, Spanien)
2	80	13	Natriumoleat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
3	60	9,7	Natriumstearat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
4	60	9,7	Natriumsulfat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
5	80	13	quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (Handelsprodukt Collidon® CL der Fa. BASF, Ludwigshafen)
6	260	42	Flüssige Proteasepräparation (handelsübliches Produkt, enthaltend ca. 10 Gew.-% reines, durch Punktmutagense gegen Oxidation stabilisiertes Enzymprotein, Rest: Wasser und 1,2-Ethylenglycol als Stabilisator; ca. 160.000 HPE/g)

Diese Rezeptur enthielt also mit Nr. 6 ca. 4,2 Gew.-% Enzym als sensitiven Inhaltsstoff (a), mit Nrn. 1 und 4 zusammen 22,7 Gew.-% Komponente (b), mit Nr. 5

13 Gew.-% Komponente (c), mit Nrn. 2 und 3 zusammen 22,7 Gew.-% Plastifizierer als Teil der Komponente (d) und als überwiegenden Rest Wasser.

Ein Teil von E6 wurde anschließend wie in Beispiel 4 beschrieben beschichtet, wodurch das beschichtete Granulat E6c erhalten wurde.

Beispiel 9
Herstellung des Enzym-Granulats E7

Aus folgenden Bestandteilen wurde wie in Beispiel 1 beschrieben ein Extrudat (Granulat E7) hergestellt:

Nr.	Menge [g]	Menge [Gew.-%]	Inhaltsstoff
1	80	16	Polyvinylalkohol (Viskosität 4,5±0,5; Saponifikations-Nummer 270-310 mg KOH/g; Handelsprodukt Erkol M05/290 der Fa. Erkol, Tarragona, Spanien)
2	60	12	Natriumstearat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
3	80	16	Natriumsulfat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
4	80	16	quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (Handelsprodukt Collidon CL der Fa. BASF, Ludwigshafen)
5	200	40	Flüssige Proteasepräparation (handelsübliches Produkt, enthaltend ca. 10 Gew.-% reines, durch Punktmutagense gegen Oxidation stabilisiertes Enzymprotein, Rest: Wasser und 1,2-Ethylenglycol als Stabilisator; ca. 160.000 HPE/g)

Diese Rezeptur enthielt also mit Nr. 5 ca. 4 Gew.-% Enzym als Komponente (a), mit Nrn. 1 und 3 zusammen 32 Gew.-% Komponente (b), mit Nr. 4 16 Gew.-% Komponente (c), mit Nr. 2 12 Gew.-% Plastifizierer als Teil der Komponente (d) und als überwiegenden Rest Wasser.

Ein Teil von E7 wurde anschließend wie in Beispiel 4 beschrieben beschichtet, wodurch das beschichtete Granulat E7c erhalten wurde.

Beispiel 10

Herstellung des Enzym-Granulats E8

Aus folgenden Bestandteilen wurde wie in Beispiel 1 beschrieben ein Extrudat (Granulat E8) hergestellt:

Nr.	Menge [Gew.-%]	Menge [Gew.-%]	Inhaltsstoff
1	80	16	Polyvinylalkohol (Viskosität 4,5±0,5; Saponifikations-Nummer 270-310 mg KOH/g; Handelsprodukt Erkol® M05/290 der Fa. Erkol, Tarragona, Spanien)
2	60	12	Natriumstearat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
3	60	12	Natriumsulfat (Fa. Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
4	20	4	Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer (Handelsprodukt Eudragit® L100 der Fa. Degussa, Frankfurt / M.)
5	80	16	quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (Handelsprodukt Collidon® CL der Fa. BASF, Ludwigshafen)
6	200	40	Flüssige Proteasepräparation (handelsübliches Produkt, enthaltend ca. 10 Gew.-% reines, durch Punktmutagense gegen Oxidation stabilisiertes Enzymprotein, Rest: Wasser und 1,2-Ethylenglycol als Stabilisator; ca. 160.000 HPE/g)

Diese Rezeptur enthielt also mit Nr. 6 ca. 4 Gew.-% Enzym als Komponente (a), mit Nrn. 1 und 3 zusammen 28 Gew.-% Komponente (b), mit Nrn. 4 und 5 20 Gew.-% Komponente (c), mit Nr. 2 12 Gew.-% Plastifizierer als Teil der Komponente (d) und als überwiegenden Rest Wasser.

Ein Teil von E8 wurde anschließend wie in Beispiel 4 beschrieben beschichtet, wodurch das beschichtete Granulat E8c erhalten wurde.

Beispiel 11
Desintegrationstest von Enzymgranulaten

Zur Bestimmung der Desintegrationsrate von Enzymgranulaten wurden die gemäß den vorangegangenen Beispielen hergestellten Granulate E7, E7c, E8, E8c und E5c sowie zur Kontrolle die beiden Handelsprodukte K1 (Purafect® OX4000E; Fa. Genencor) und K2 (Everlase® 12T; Fa. Novozymes) folgendem Desintegrationstest unterzogen:

Es wurden je 1 g der jeweiligen Enzympräparation in eine 50 ml-Glasflasche eingewogen und mit 30 ml einer 16% Na-Sulfat / 3% Na-Citrat-Lsg., die mittels 10 %iger Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt worden war, versetzt. Diese Mischung wurde 24 h lang bei 23°C auf einem Laborschüttler (Certomat® U, Fa. Braun, Melsungen) bei 100 Umdrehungen pro Minute bewegt. Anschließend wurde diese so behandelte Dispersion durch ein E-D-Schnellsieb, Maschenweite 0,28 mm ohne Anlegen eines Drucks filtriert und mit 50 ml dest. Wasser nachgespült.

Das Sieb wurde für 48 h bei 35°C getrocknet und das im Sieb verbliebene Granulat ausgewogen und auf den Ausgangswert bezogen. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Granulat	Rückstand [Gew.-%]
K1	45
K2	7
E7	60
E7c	70
E8	66
E8c	70
E5c	89

Man erkennt, daß das dem Stand der Technik entsprechende Granulat K2 den bei weitem schlechtesten Wert liefert, das heißt weitgehend desintegriert.

Das Granulat K1 desintegriert zu signifikant mehr als 50%. Zusätzlich wurde beobachtet, daß sich bei diesen Granulaten der Großteil der enzymhaltigen Aktivschicht ablöst.

Die erfindungsgemäßen Granulate E7, E7c, E8, E8c, E5c zeigen deutlich über 50% liegende Werte, was bedeutet, daß der Großteil der Granulate bei Lagerung (und sogar unter Schütteln) in der Testlösung nicht desintegriert ist. Sie erfüllen also die Anforderungen an die Erfindung.

Ferner ist an den erfindungsgemäßen Granulaten eine weitere Stabilisierung durch das Aufbringen einer Beschichtung (Coating) zu beobachten.

Patentansprüche

1. Granulat eines sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs, enthaltend die Komponenten
   (a) den sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff,
   (b) ein partikuläres Trägermaterial (Adsorbens),
   (c) einen von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoff als Bindemittel und
   (d) optional weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe,
   welches einen Desintegrationsindex von mindestens 50% nach 24 Stunden aufweist.

2. Granulat nach Anspruch 1, wobei die Komponenten (b) und (c) in einem Gew.-%-Verhältnis von (b) zu (c) von 1 : 50 zu 50 : 1, vorzugsweise von 1 : 20 zu 20 : 1, besonders bevorzugt von 1 : 5 zu 5 : 1 vorliegen.

3. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend folgende Komponenten:
   (a) den sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff,
   (b) 10 - 80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials (Adsorbens),
   (c) 3 - 50 Gew.-% eines von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoffs als Bindemittel und
   (d) als optionale weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe:
   0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Plastifizierer,
   0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Löslichkeitsverbesserer (Quellmittel, Desintegrationshilfsmittel, Sprengmittel), und/oder
   0 - 40 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser,
   Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, pH-Puffersubstanzen, Antioxidantien, die Dichte regulierende Verbindungen und/oder weitere Inhaltsstoffe.

4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) um ein Parfüm, einen optischen

Aufheller, einen Bleichaktivator oder um ein Enzym, vorzugsweise um ein Enzym, besonders bevorzugt um ein oxidationsstabilisiertes Enzym handelt.

5. Granulat nach Anspruch 4, wobei es sich bei dem Enzym um eines oder eine Mischung der folgenden Enzyme handelt: Protease, Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase und Perhydrolase, vorzugsweise um ein oxidationsstabilisiertes dieser jeweiligen Enzyme.

6. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend als Komponente (b) (Adsorbens) eine oder mehrere der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: Talkum, Kieselsäure, Aluminiumoxid, Silikat, insbesondere Schichtsilikat und/oder Natriumaluminiumsilikat, Bentonit, Alumosilikat (Zeolith), Sulfat, Titandioxid und/oder Polyvinylalkohol (PVA), insbesondere teilhydrolysierten PVA, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Verbindungen.

7. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend als Komponente (c) (Bindemittel) eine oder mehrere der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharid oder substituiertes Polysaccharid, insbesondere Celluloseether, Polyvinylalkohol (PVA), insbesondere teilhydrolysierten PVA oder ethoxylierten PVA, ein Copolymer der genannten Verbindungen, insbesondere Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Verbindungen.

8. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend als Teil der Komponente (d) (Plastifizierer), eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: wasserdispergierbare organische Verbindung oder wasserdispergierbares organisches Polymer, insbesondere Polyethylenglykol (PEG), ganz besonders kurzkettiges PEG, Fettsäure oder Salz einer Fettsäure, Triacetin, Triethylcitrat und/oder mehrwertigen Alkohol, vorzugsweise Fettsäure oder Salz einer Fettsäure, besonders bevorzugt Natriumstearat und/oder Natriumoleat.

9. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend als Teil der Komponente (d) (Löslichkeitsverbesserer), eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: wasserlösliches anorganisches Salz, Monosaccharid, insbesondere Glucose, Oligosaccharid, Polysaccharid, insbesondere Cellulose, kompaktierte Cellulose oder Cellulosederivat, quervernetztes organisches Polymer, insbesondere quervernetztes Polyvinylpyrrolidon oder quervernetztes Polyacrylat.

10. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, welches zusätzlich mit einer ein- oder mehrfachen Beschichtung (Coating) überzogen ist.

11. Granulat nach Anspruch 10, wobei die Beschichtung zu mehr als 50 Gew.-% aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen besteht: wasserdispergierbare Stoffe, wasserdispergierbares und/oder wasserlösliches Polymer, Fettsäure, Salz einer Fettsäure, Fettalkohol, Paraffin, Polyvinylacetat, Polyacrylat, Polymethacrylat, Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer, Polyvinylpyrrolidon, Celluloseether, Polyvinylalkohol und ethoxylierten Polyvinylalkohol.

12. Granulat nach Anspruch 11, wobei es sich bei dem wasserlöslichen Polymer um Polyacrylat oder ein Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer handelt und/oder bei dem Celluloseether um Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) oder Carboxymethylcellulose (CMC).

13. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Füllstoffe enthält, ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Partikel, vorzugsweise Silicat oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Talkum.

14. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Weichmacher enthält, ausgewählt aus der Gruppe: Triethylcitrat, Triacetin, mehrfachfunktionellen Alkohol, insbesondere 1,2-Propandiol, und Polyethylenglycol.

15. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei die Beschichtung zusätzlich Farbpigment enthält, vorzugsweise Titandioxid.

16. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei die Beschichtung zusätzlich eine oder mehrere als Antioxidantien wirkende Verbindungen enthält.

17. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 16, wobei die Beschichtung 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% des unbeschichteten Granulats beträgt.

18. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 17, mit einem mittleren Partikel-Durchmesser von 100 bis 3.000 µm, vorzugsweise 200 bis 2.500 µm, besonders bevorzugt 400 bis 2.000 µm.

19. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 18, mit einer durchschnittlichen Dichte von 1,00 bis 1,50, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml.

20. Verfahren zur Herstellung eines Granulats nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das Adsorbens (b) als überwiegend trockene Substanz vorgelegt und die Enzymkomponente (a) als flüssige Präparation eingearbeitet wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, wobei das Bindemittel (c) gleichzeitig mit der flüssigen Enzymkomponente (a) eingearbeitet wird, vorzugsweise in Form einer vorherigen Abmischung dieser beiden Komponenten miteinander.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei das Adsorbens (b) in einem Mischer oder einer Wirbelschichtapparatur vorgelegt und das Bindemittel (b) und/oder die flüssige Enzymkomponente (a) einzeln oder unter vorheriger Abmischung aufgesprüht werden, wodurch es zu einem an sich homogenen Agglomerat kommt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, wobei gegebenenfalls enthaltene weitere Feststoffe zusammen mit dem Adsorbens (b) vermischt und vorgelegt werden.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 24, wobei gegebenenfalls enthaltene weitere flüssige Stoffe als flüssige Präparation(en) eingearbeitet werden, optional unter vorherigem Mischen oder Emulgieren mit einer oder mehreren der anderen flüssigen Komponenten.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, wobei die Inhaltsstoffe extrudiert und optional spheronisiert und/oder optional beschichtet werden.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei mindestens ein unter Verfahrensbedingungen flüssiger Inhaltsstoff während des Extrusionsprozesses separat zugeführt wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 27, wobei die Dichte der erhaltenen Granulatpartikel durch Zugabe von Stoffen mit höherer oder niedrigerer Dichte als zusätzliche Komponente des Adsorbens (a) oder als weiterer Inhaltsstoff (d) auf durchschnittliche Dichten von 1,00 bis 1,50, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml eingestellt wird.

29. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Enzymgranulats nach einem der Ansprüche 20 bis 28, wobei das Beschichtungsmaterial in einer Wirbelschicht-apparatur aus einer wäßrigen Lösung/Suspension auf die zu beschichtenden Partikel aufgesprüht wird.

30. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Enzymgranulats nach einem der Ansprüche 20 bis 29, wobei die Gesamtmasse des Beschichtungsmaterials 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% der vorgelegten Masse der zu beschichtenden Partikel beträgt.

31. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen sensitiven Inhaltsstoff in Form eines Granulats nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

32. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 31, welches überwiegend flüssig, gelförmig oder pastös und vorzugsweise wasserhaltig ist.

33. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 31 oder 32 mit einem Wassergehalt von zunehmend bevorzugt 5 bis 95, 10 bis 90, 20 bis 80, 30 bis 70, 40 bis 60, 45 bis 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mit einem Wassergehalt von 50 Gew.-%.

34. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 32 oder 33, mit einem Gehalt eines anorganischen Salzes von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 10 Gew.-% in der flüssigen, gelförmigen beziehungsweise pastösen Phase.

35. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 32 bis 34, mit einer Dichte von 1,00 bis 1,50 g/ml, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30 g/ml, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml.

36. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 31 bis 35, enthaltend ein Bleichmittel, ausgewählt aus der Gruppe: enzymatisches Bleichsystem, anorganisches Bleichsystem, organisches Bleichsystem oder eine Mischung davon.

37. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 36, wobei es sich bei dem Bleichmittel um

(i) H_2O_2 oder ein H_2O_2-bildendes System, insbesondere Percarbonat,

(ii) H_2O_2 oder ein H_2O_2-bildendes System, jeweils in Kombination mit einem Peroxycarbonsäure-Precursor, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED),

(iii) eine vorgeformte Peroxycarbonsäure, insbesondere 1,12-Diperdodecandisäure (DPDDA), Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP), besonders bevorzugt PAP oder

(iv) um eine Kombination von (a), (b) und/oder (c) handelt.

38. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 36 oder 37, wobei das Bleichmittel in dem flüssigen oder gelförmigen Mittel als Partikel vorliegt, vorzugsweise als beschichtetes Partikel.

39. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 31 bis 38, wobei der sensitive Inhaltsstoff ein oxidatives Enzym ist.

40. Verwendung der Komponenten:
    (b) partikuläres Trägermaterial (Adsorbens),
    (c) eines von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoffs als Bindemittel und
    (d) optional weiteren, von (b) und (c) unterschiedlichen Inhaltsstoffen,
    um in inniger Mischung dieser Komponenten mit einem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (Komponente a), ein Granulat dieses sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs herzustellen, welches einen Desintegrationsindex von mindestens 50% nach 24 Stunden aufweist.

41. Verwendung nach Anspruch 40, wobei die Komponenten (b) und (c) in einem Gew.-%-Verhältnis von (b) zu (c) von 1 : 50 zu 50 : 1, vorzugsweise von 1 : 20 zu 20 : 1, besonders bevorzugt von 1 : 5 zu 5 : 1 vorliegen.

42. Verwendung nach Anspruch 40 oder 41, mit den folgenden Komponenten:
    (a) dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff,
    (b) 10 - 80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials (Adsorbens),
    (c) 3 - 50 Gew.-% eines von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoffs als Bindemittel, und
    (d) als optionale weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe:
    0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Plastifizierer,
    0 - 50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Löslichkeitsverbesserer (Quellmittel, Desintegrationshilfsmittel, Sprengmittel) und/oder
    0 - 40 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser,
    Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, pH-Puffersubstanzen,

Antioxidantien, die Dichte regulierende Verbindungen und/oder weitere Inhaltsstoffe.

43. Verwendung nach einem der Ansprüche 40 bis 42, wobei es sich bei dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff um ein Parfüm, einen optischen Aufheller, einen Bleichaktivator oder um ein Enzym, vorzugsweise um ein Enzym, besonders bevorzugt um ein oxidationsstabilisiertes Enzym handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/386 C11D3/39 C11D3/42 C11D3/50 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/38527 A (KAO CORP) 5 December 1996 (1996-12-05) claims; example 1	1-43
X	DE 43 29 463 A1 (COGNIS BIO UMWELT) 2 March 1995 (1995-03-02) claims; examples	1-43
X	WO 94/04665 A (SOLVAY ENZYMES GMBH & CO KG) 3 March 1994 (1994-03-03) claims; examples	1-43
X	WO 02/064725 A1 (PROCTER & GAMBLE) 22 August 2002 (2002-08-22) claims; example I	1-43

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 July 2007	19/07/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hillebrecht, Dieter

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053678

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 814 501 A (BECKER NATHANIEL T ET AL) 29 September 1998 (1998-09-29) examples	1-43
X	WO 91/09941 A (NOVO NORDISK AS) 11 July 1991 (1991-07-11) claims; examples	1-43
X	DE 195 43 196 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 22 May 1997 (1997-05-22) claims; examples	1-43
X	US 5 494 600 A (SURUTZIDIS ATHANASIOS [BE] ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) example I	1-43
X	EP 0 145 438 A (PROCTER & GAMBLE [US]; PROCTER & GAMBLE LTD [GB]) 19 June 1985 (1985-06-19) page 30, line 1 - page 31, line 11; claims	1-43
X	DE 197 46 780 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 29 April 1999 (1999-04-29) claims; table 1	1-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/053678

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9638527 A	05-12-1996	CN	1154714 A	16-07-1997
		DE	69605009 D1	09-12-1999
		DE	69605009 T2	25-05-2000
		DK	773984 T3	10-04-2000
		EP	0773984 A1	21-05-1997
		US	5851975 A	22-12-1998
DE 4329463 A1	02-03-1995	AT	159282 T	15-11-1997
		DK	716685 T3	02-06-1998
		WO	9506709 A1	09-03-1995
		EP	0716685 A1	19-06-1996
		ES	2109730 T3	16-01-1998
		JP	9501840 T	25-02-1997
		US	5846798 A	08-12-1998
WO 9404665 A	03-03-1994	AT	161045 T	15-12-1997
		AU	678376 B2	29-05-1997
		AU	4707393 A	15-03-1994
		BR	9306884 A	08-12-1998
		CA	2142443 A1	03-03-1994
		DE	4390410 D2	07-03-1996
		DK	656058 T3	24-08-1998
		EP	0656058 A1	07-06-1995
		ES	2111166 T3	01-03-1998
		FI	950620 A	13-02-1995
		GR	3026023 T3	30-04-1998
		JP	8500375 T	16-01-1996
		US	5739091 A	14-04-1998
WO 02064725 A1	22-08-2002	AR	032658 A1	19-11-2003
		BR	0207196 A	06-07-2004
		CA	2433524 A1	22-08-2002
		CN	1491277 A	21-04-2004
		CZ	20032136 A3	17-12-2003
		EG	23038 A	31-01-2004
		EP	1360272 A1	12-11-2003
		HU	0302564 A2	28-11-2003
		JP	2004518800 T	24-06-2004
		MA	25999 A1	31-12-2003
		MX	PA03007183 A	04-12-2003
US 5814501 A	29-09-1998	NONE		
WO 9109941 A	11-07-1991	DE	69003253 D1	14-10-1993
		DE	69003253 T2	20-01-1994
		DK	506791 T3	21-03-1994
		EP	0506791 A1	07-10-1992
		ES	2044718 T3	01-01-1994
		JP	5502584 T	13-05-1993
DE 19543196 A1	22-05-1997	WO	9719161 A1	29-05-1997
		EP	0876462 A1	11-11-1998
US 5494600 A	27-02-1996	NONE		
EP 0145438 A	19-06-1985	ES	8507601 A1	16-12-1985
DE 19746780 A1	29-04-1999	CN	1276827 A	13-12-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/053678

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19746780 A1		WO 9921953 A1	06-05-1999
		EP 1025195 A1	09-08-2000
		JP 2001521058 T	06-11-2001
		PL 340048 A1	15-01-2001
		US 6562769 B1	13-05-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/053678

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D3/386 C11D3/39 C11D3/42 C11D3/50 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96/38527 A (KAO CORP) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) Ansprüche; Beispiel 1	1-43
X	DE 43 29 463 A1 (COGNIS BIO UMWELT) 2. März 1995 (1995-03-02) Ansprüche; Beispiele	1-43
X	WO 94/04665 A (SOLVAY ENZYMES GMBH & CO KG) 3. März 1994 (1994-03-03) Ansprüche; Beispiele	1-43
X	WO 02/064725 A1 (PROCTER & GAMBLE) 22. August 2002 (2002-08-22) Ansprüche; Beispiel I	1-43

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Juli 2007	19/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hillebrecht, Dieter

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 814 501 A (BECKER NATHANIEL T ET AL) 29. September 1998 (1998-09-29) Beispiele	1-43
X	WO 91/09941 A (NOVO NORDISK AS) 11. Juli 1991 (1991-07-11) Ansprüche; Beispiele	1-43
X	DE 195 43 196 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 22. Mai 1997 (1997-05-22) Ansprüche; Beispiele	1-43
X	US 5 494 600 A (SURUTZIDIS ATHANASIOS [BE] ET AL) 27. Februar 1996 (1996-02-27) Beispiel I	1-43
X	EP 0 145 438 A (PROCTER & GAMBLE [US]; PROCTER & GAMBLE LTD [GB]) 19. Juni 1985 (1985-06-19) Seite 30, Zeile 1 - Seite 31, Zeile 11; Ansprüche	1-43
X	DE 197 46 780 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 29. April 1999 (1999-04-29) Ansprüche; Tabelle 1	1-43

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/053678

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9638527	A	05-12-1996	CN	1154714 A	16-07-1997
			DE	69605009 D1	09-12-1999
			DE	69605009 T2	25-05-2000
			DK	773984 T3	10-04-2000
			EP	0773984 A1	21-05-1997
			US	5851975 A	22-12-1998
DE 4329463	A1	02-03-1995	AT	159282 T	15-11-1997
			DK	716685 T3	02-06-1998
			WO	9506709 A1	09-03-1995
			EP	0716685 A1	19-06-1996
			ES	2109730 T3	16-01-1998
			JP	9501840 T	25-02-1997
			US	5846798 A	08-12-1998
WO 9404665	A	03-03-1994	AT	161045 T	15-12-1997
			AU	678376 B2	29-05-1997
			AU	4707393 A	15-03-1994
			BR	9306884 A	08-12-1998
			CA	2142443 A1	03-03-1994
			DE	4390410 D2	07-03-1996
			DK	656058 T3	24-08-1998
			EP	0656058 A1	07-06-1995
			ES	2111166 T3	01-03-1998
			FI	950620 A	13-02-1995
			GR	3026023 T3	30-04-1998
			JP	8500375 T	16-01-1996
			US	5739091 A	14-04-1998
WO 02064725	A1	22-08-2002	AR	032658 A1	19-11-2003
			BR	0207196 A	06-07-2004
			CA	2433524 A1	22-08-2002
			CN	1491277 A	21-04-2004
			CZ	20032136 A3	17-12-2003
			EG	23038 A	31-01-2004
			EP	1360272 A1	12-11-2003
			HU	0302564 A2	28-11-2003
			JP	2004518800 T	24-06-2004
			MA	25999 A1	31-12-2003
			MX	PA03007183 A	04-12-2003
US 5814501	A	29-09-1998	KEINE		
WO 9109941	A	11-07-1991	DE	69003253 D1	14-10-1993
			DE	69003253 T2	20-01-1994
			DK	506791 T3	21-03-1994
			EP	0506791 A1	07-10-1992
			ES	2044718 T3	01-01-1994
			JP	5502584 T	13-05-1993
DE 19543196	A1	22-05-1997	WO	9719161 A1	29-05-1997
			EP	0876462 A1	11-11-1998
US 5494600	A	27-02-1996	KEINE		
EP 0145438	A	19-06-1985	ES	8507601 A1	16-12-1985
DE 19746780	A1	29-04-1999	CN	1276827 A	13-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/053678

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19746780 A1		WO 9921953 A1	06-05-1999
		EP 1025195 A1	09-08-2000
		JP 2001521058 T	06-11-2001
		PL 340048 A1	15-01-2001
		US 6562769 B1	13-05-2003