

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 11/00, 3/386, 3/40, 3/42, 3/12, 3/20, 3/37, 3/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/32736 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juni 2000 (08.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09011 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1999 (23.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 55 676.4 2. Dezember 1998 (02.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIETZMANN, Andreas [DE/DE]; Am Nordbad 88, D-44805 Bochum (DE). WICHE, Adolf [DE/DE]; Sophienstrasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE). PAATZ, Kathleen [DE/DE]; Am Broichgraben 8, D-40589 Düsseldorf (DE). BURG, Birgit [DE/DE]; Dorfstrasse 88, D-46519 Alpen (DE). LARSON, Bernd [DE/DE]; Im Tenholt 64, D-41812 Erkelenz (DE). SEMRAU, Markus [DE/DE]; Ilooweg 7, D-24644 Timmaspe (DE). BLOCK, Christian [DE/DE]; Wartburgplatz 12, D-50733 Köln (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: WASHING AND CLEANING AGENT ADDITIVE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME (54) Bezeichnung: WASCH- UND REINIGUNGSMITTELADDITIV UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG (57) Abstract The invention relates to washing and cleaning agent additives that can be added to conventional washing and cleaning compositions. Said additives are obtained by applying a solution or suspension of certain washing and cleaning agent ingredients in binders that are liquid at temperatures up to 40 °C to carriers with oil absorption capacities of more than 20 g/100 g. Alternatively, a solid mixture consisting of a carrier material and certain washing and cleaning agent ingredients can be sprayed with the above-mentioned binders. (57) Zusammenfassung Wasch- und Reinigungsmitteladditive, die herkömmlichen Wasch- und Reinigungsmittel zusammensetzungen zugegeben werden können, lassen sich erhalten, indem eine Lösung oder Suspension bestimmter Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe in bei Temperaturen bis 40 °C flüssigen Bindemitteln auf Träger mit Olabsorptionskapazitäten von mehr als 20 g/100 g aufgebracht werden. Alternativ kann eine Feststoffmischung aus Trägermaterial und bestimmten Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen mit den genannten Bindemitteln besprüht werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

„Wasch- und Reinigungsmitteladditiv und Verfahren zu dessen Herstellung“

Die vorliegende Erfindung betrifft teilchenförmige Additive für Wasch- und Reinigungsmittel, welche sogenannte „Kleinkomponenten“ wie beispielsweise Farbstoffe, Enzyme, optische Aufheller usw. enthalten.

Oft stellt sich bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln das Problem, daß Komponenten eingearbeitet werden müssen, die nur zu einem geringen Prozentsatz im Fertigprodukt enthalten sind. Werden solche sogenannten „Kleinkomponenten“ dem Wasch- und Reinigungsmittel in Form der reinen Substanzen zugemischt, stellt sich das Problem der Entmischung ein. Bei Wasch- und Reinigungsmitteln, welche durch Sprühtrocknung hergestellt wurden, werden Kleinkomponenten (z.B. optische Aufheller) teilweise in flüssigen Inhaltsstoffen, beispielsweise nichtionischen Tensiden, gelöst und dann in Form der Lösung auf die Turmpulver aufgesprüht. Da sprühgetrocknete Wasch- und Reinigungsmittel große Porenvolumina besitzen, ist diese Vorgehensweise hier problemlos möglich.

Moderne Wasch- und Reinigungsmittel werden allerdings zu einem immer weiter steigenden Teil durch Granulationsverfahren hergestellt, um höhere Schüttgewichte und damit Vorteile bei der Verpackung, der Lagerung und dem Transport zu erzielen. Diese Produkte haben einen hohen Verdichtungsgrad und ein stark verringertes Porenvolumen. Werden Flüssigkeiten auf solche Granulate aufgedüst, so ist das Produkt danach stark klebrig.

In der älteren deutschen Patentanmeldung **DE 198 01 186.5** (Henkel) wird zur Herstellung von Farbstoffcompounds vorgeschlagen, feinteiligen Gerüststoff und Farbstoff(e) zu einem Slurry zu verarbeiten und diesen der Sprühtrocknung zu unterwerfen. Die eingefärbten und sprühgetrockneten Pudermittel dienen dann der Abpuderung und Einfärbung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Das in dieser Schrift offenbarte Verfahren umgeht allerdings nicht

den energieintensiven Schritt der Sprühtrocknung. Zusätzlich führt das Versprühen gefärbter Lösungen zu einem erheblichen Reinigungsaufwand bei den verwendeten Anlagen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Kleinkomponentencompound bereitzustellen, welches sich direkt in der Aufbereitung von Tensidgranulaten zum fertigen Wasch- und Reinigungsmittel zugeben läßt und dabei keine Entmischungstendenzen zeigt. Weiterhin sollte ein Herstellverfahren für ein solches Kleinkomponentencompound bereitgestellt werden, das kostengünstig, universell anwendbar und ohne großen apparativen Aufwand bei geringem Reinigungsaufwand durchführbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- und Reinigungsmitteladditiv, das

- a) 40 bis 98,9 Gew.-% Trägermaterial mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g,
 - b) 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel,
 - c) 0,1 bis 40 Gew.-% eines Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffs aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus
- enthält.

Das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteladditiven enthaltene Trägermaterial weist erfindungsgemäß eine Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g auf. Bevorzugt werden jedoch Ölabsorptionskomponenten eingesetzt, die eine höhere Ölabsorptionskapazität besitzen. Es sind dabei Wasch- und Reinigungsmitteladditive bevorzugt, bei denen das in ihnen enthaltene Trägermaterial eine Ölabsorptionskapazität von mindestens 50g/100g, vorzugsweise mindestens 80g/100g, besonders bevorzugt mindestens 120g/100g und insbesondere mindestens 140g/100g aufweist.

Die Ölabsorptionskapazität ist dabei eine physikalische Eigenschaft eines Stoffes, die sich nach genormten Methoden bestimmen läßt. So existieren beispielsweise die britischen Standardmethoden **BS1795** und **BS3483:Part B7:1982**, die beide auf die Norm **ISO 787/5** verweisen. Bei den Testmethoden wird eine ausgewogene Probe des betreffenden Stoffes

auf einen Teller aufgebracht und tropfenweise mit raffiniertem Leinsamenöl (Dichte: $0,93 \text{ gcm}^{-3}$) aus einer Bürette versetzt. Nach jeder Zugabe wird das Pulver mit dem Öl unter Verwendung eines Spatels intensiv vermischt, wobei die Zugabe von Öl fortgesetzt wird, bis eine Paste von geschmeidiger Konsistenz erreicht ist. Diese Paste sollte fließen bzw. verlaufen, ohne zu krümeln. Die Ölabsorptionskapazität ist nun die Menge des zugetropften Öls, bezogen auf 100g Absorptionsmittel und wird in ml/100g oder g/100g angegeben, wobei Umrechnungen über die Dichte des Leinsamenöls problemlos möglich sind.

Die Ölabsorptionskomponente besitzt vorzugsweise eine möglichst kleine mittlere Teilchengröße, da mit sinkender Teilchengröße die aktive Oberfläche steigt. Bei bevorzugten Wasch- und Reinigungsmitteladditiven sind sämtliche Teilchen des Trägermaterials kleiner als $200 \mu\text{m}$, vorzugsweise kleiner als $100 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt kleiner als $75 \mu\text{m}$ und insbesondere kleiner als $50 \mu\text{m}$. Es kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung von weiterem Vorteil sein, wenn das Trägermaterial noch feiner ist, d.h. daß die Komponente mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens $20\text{g}/100\text{g}$ eine mittlere Teilchengröße von unter $50 \mu\text{m}$, vorzugsweise unter $20 \mu\text{m}$ und insbesondere unter $10 \mu\text{m}$ aufweist.

Als Trägermaterial eignen sich eine Vielzahl von Stoffen. Es existiert eine große Anzahl sowohl anorganischer als auch organischer Substanzen, die eine genügend große Ölabsorptionskapazität aufweisen. Beispielfhaft seien hier feinteilige Stoffe, die durch Fällung gewonnen werden, genannt. Als Substanzen finden beispielsweise Silikate, Aluminosilikate, Calciumsilikate, Magnesiumsilikate und Calciumcarbonat Verwendung. Aber auch Kieselgur (Diatomeenerde) und feinteilige Cellulosefasern bzw. Derivate hiervon sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteladditive, zeichnen sich dadurch aus, daß die in ihnen enthaltene Trägermaterialien mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens $20\text{g}/100\text{g}$ ausgewählt sind aus der Gruppe der Silikate und/oder Aluminiumsilikate, insbesondere aus der Gruppe der Kieselsäuren und/oder Zeolithe.

Hier kommen beispielsweise feinteilige Zeolithe in Frage, aber auch pyrogene Kieselsäuren (Aerosil®) oder Kieselsäuren, die durch Fällung erhalten wurden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteladditive enthalten das Trä-

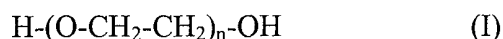
germaterial in Mengen von 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 55 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Additiv.

Als zweite Komponenten enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteladditive 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel. Der Begriff „flüssiges Bindemittel“ bezieht sich hierbei auf den Aggregatzustand des Bindemittels bei Temperaturen bis zu 40°C und 1013 mbar. Stoffe, die erst bei höheren Temperaturen schmelzen oder erweichen, oder solche, die bei Temperaturen bis 40°C siedend, sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht einsetzbar.

Bevorzugte Mengen, in denen das oder die flüssigen Bindemittel eingesetzt werden, liegen innerhalb eines engeren Bereichs, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteladditive das oder die flüssige(n) Bindemittel in Mengen von 5 bis 47,5 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Additiv, enthalten.

Allgemein wird an die erfindungsgemäß in den Wasch- und Reinigungsmitteladditiven enthaltenen Bindemittel lediglich das Anforderungsprofil gestellt, daß sie bei 40°C (und Normaldruck) flüssig sind. Aus der Vielzahl der einsetzbaren Bindemittel haben sich insbesondere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole als geeignete Bindemittel erwiesen.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel I



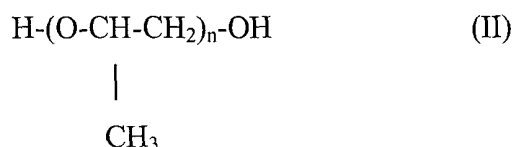
genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol, siehe unten) und ca. 16 annehmen kann. Maßgeblich bei der Bewertung, ob ein Polyethylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, ist dabei der Aggregatzustand des PEG bei Raumtemperatur, d.h. der Erstarrungs-

punkt des PEG muß unter 25°C liegen. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 200, PEG 300, PEG 400 und PEG 600 einsetzbar.

Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel I entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 erfindungsgemäß einsetzbar.

Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax[®] PEG 200 (Union Carbide), Emkapol[®] 200 (ICI Americas), Lipoxol[®] 200 MED (HÜLS America), Polyglycol[®] E-200 (Dow Chemical), Alkapol[®] PEG 300 (Rhône-Poulenc), Lutrol[®] E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel II



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol, siehe unten) und ca. 12 annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit $n=2, 3$ und 4 in Formel II.

Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei 18,2°C erstarrt. Glycerin war ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am WO_3 -Kontakt über die Stufe des Glycids.

Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit CO_2 zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,398 gcm^{-3} , die bei 125-130°C (0,15 mbar) siedet.

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, „Glykol“) ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von 1,113 aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei -11,5°C, die Flüssigkeit siedet bei 198°C. Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

Vom Propylenglycol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte 1,0597, die bei -32°C erstarrt und bei 214°C siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte 1,0381 darstellt, die bei -60°C erstarrt und bei 188°C siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt.

Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von $1,2057\text{ g cm}^{-3}$, der Schmelzpunkt liegt bei -49°C , der Siedepunkt bei 242°C . Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und CO_2 bei 200°C und 80 bar zugänglich.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylnacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und 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 Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Bindemittel geeignete Paraffine sind flüssige Gemische gereinigter, gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Paraffine), die farb-,

geruch- und geschmacklos sind, sich in Ether und Chloroform leicht, in Wasser und 90%igem Alkohol nicht lösen und die nicht fluoreszieren. DAB9 beschreibt zwei sogenannte medizinische Weißöle: Dickflüssiges Paraffin (*Paraffinum liquidum*), eine ölige Flüssigkeit der Dichte 0,827–0,890 mit einer Viskosität von 110–230 mPas sowie dünnflüssiges Paraffin (*Paraffinum perliquidum*), eine ölige Flüssigkeit der Dichte 0,810–0,875 mit einer Viskosität von 25–80 mPas. Die flüssigen Paraffin-Formen werden im technischen Bereich oft zu den Mineralölen gestellt und zusammen als Paraffinöl oder als Weißöl bezeichnet.

Siliconöle sind lineare Polydimethylsiloxane, in denen Silicium-Atome über Sauerstoff-Atome ketten- und/oder netzartig verknüpft und die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoff-Reste (meist Methyl-, seltener Ethyl-, Propyl-, Phenyl-Gruppen u.a.) abgesättigt sind; auch Poly(methylphenylsiloxane) kommen zum Einsatz. Die Siliconöle stellen gewöhnlich klare, farblose, neutrale, geruchsfreie, hydrophobe Flüssigkeiten dar, die Molmassen zwischen 1000–150000 Dalton und Dichten von 0,94 bis 0,97 sowie Viskositäten zwischen 10 und 1000000 mPas (nur wenig Temperatur-abhängig) aufweisen. Sie sind an der Luft dauerwärmebeständig bis ca. 180°, haben Stockpunkte von –80° bis –40°, Schmelzpunkte >200° und sind löslich in Benzol, Toluol und aliphatischen, auch chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Siliconöle sind wenig beständig gegen starke anorganische Säuren und Basen, jedoch gegen Salze, einige Oxidationsmittel und Seifen, sind gasdurchlässig und wasserabweisend. 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 bzw. 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 Centistokes, wobei die Silikone üblicherweise in Mengen zwischen 0,2 und 1 Gew.-%, bezogen auf das fertig konfektionierte Waschmittel eingesetzt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch Fettalkoholalkoxylate als Bindemittel einsetzbar, sofern sie bis 40°C flüssig sind bzw. werden. Diese auch als Fettalkoholpolyglykoether oder Alkylpolyglykoether bezeichneten Verbindungen stellen eine Gruppe

nichtionischer Tenside dar, die durch Alkoxylierung, vorzugsweise jedoch Ethoxylierung von primären Fett- bzw. Oxoalkoholen in Gegenwart basischer oder saurer Katalysatoren bei Temperaturen von 150–200° und Drücken von 1–10 bar gewonnen wird. Bei der Umsetzung des Alkohols mit dem Alkoxid entsteht ein Polyglykolether-Gemisch unterschiedlich hoch alkoxylierter Homologer, deren Verteilung in Abhängigkeit des Katalysators und der Alkoxid-Menge zwischen einer der Statistik entsprechenden Gauss- u. einer unselektiven Schulz-Flory-Kurve variieren kann. So wird z.B. in Gegenwart von Natriumhydroxid eine breite, unter Verwendung von Erdalkali-Salzen eine eingeengte (narrow-range) Homologen-Verteilung erhalten. Infolge der durch saure Ethoxylierungskatalysatoren begünstigten Bildung von 1,4-Dioxan als unerwünschtem Nebenprodukt, werden in der Technik bevorzugt basische Katalysatoren, z.B. Natriummethylat in Methanol, eingesetzt.

Wenn Fettalkoholethoxylate als Bindemittel eingesetzt werden, so werden bevorzugt Produkte mit Ethoxylierungsgraden unter 10, beispielsweise mit mittleren Ethoxylierungsgraden von 5, 6, 7 oder 8, eingesetzt. Mittlere Ethoxylierungsgrade können auch gebrochene Zahlen sein, wobei auch niedrigere Grade wie 1,5 oder mittlere Grade von 5,5 eingestellt werden können. Die Kettenlänge der Fettalkohole, die zu den Ethoxylaten umgesetzt werden, liegt üblicherweise im Bereich von 8 bis 22, vorzugsweise von 10 bis 20 und insbesondere von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Als Bindemittel ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Mischungen der genannten Bindemittel mit Wasser einsetzbar. Hierbei dürfen zur Erlangung der erfindungsgemäßen Vorteile maximal 50 Gew.-% des Bindemittels (bezogen auf das Bindemittel) aus Wasser bestehen, wobei der Wassergehalt des Bindemittels (genauer: des Bindemittelgemischs bzw. der Bindemittellösung) vorzugsweise niedriger liegt, also beispielsweise unterhalb von 40 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 30 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel.

Durch die Wahl des flüssigen Bindemittels kann der Farbeindruck des Compounds in erheblichem Maße gesteuert werden. Während beispielsweise der Farbstoff Sandolan® Rhodamin bei der Verwendung von Glycerin als Bindemittel auf Zeolith ein violetttes Compound ergibt, erhält man bei gleichem Trägermaterial durch Verwendung von Fettalkoho-

lethoxylaten als Bindemittel ein rosafarbenes Compound. Eine Kombination von Blau- und Gelbfarbstoffen kann durch eine Mischung von Wasser und Glycerin ein blaues zeolithbasiertes Compound ergeben, während der Austausch von Glycerin durch PEG 400 zu einem grünen Compound führt. Hierbei wird es dem Techniker keinerlei Schwierigkeiten bereiten, durch Auswahl des Bindemittels bestimmte Farbeindrücke der anzufertigenden Compounds bereitzustellen. Die geschilderten Variationen sind insbesondere bei Farbstoffen von Bedeutung, bei anderen „Kleinkomponenten“ können durch die Wahl des Bindemittels Verarbeitungsvorteile erreicht werden. Die einsetzbaren „Kleinkomponenten“ werden nachfolgend beschrieben.

Die dritte Komponente, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteladditiven enthalten ist, ist ein Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der oben genannten Gruppe. Solche Inhaltsstoffe, deren Anteil im fertig konfektionierten Wasch- und Reinigungsmittel üblicherweise nicht mehr als 2 Gew.-% ausmacht, werden oft als „Kleinkomponenten“ bezeichnet. Auch die Menge, in der diese Kleinkomponenten in den erfindungsgemäßen Additiven enthalten sind, liegt vorzugsweise innerhalb eines engeren Bereiches, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteladditive den Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Additiv, enthalten. Die vorstehend genannten Kleinkomponenten werden nachfolgend kurz beschreiben.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Li-

pase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Die pH-Stellmittel haben die Aufgabe, den pH-Wert der Wasch- und Reinigungsflotte in den gewünschten Bereich zu bringen, wobei je nach sonstiger Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittel saure oder alkalische Stellmittel eingesetzt werden können. Die Auswahl sauer oder alkalisch reagierender Stoffe bereitet dem Fachmann dabei keinerlei Schwierigkeiten.

Fluoreszenzmittel bzw. Fluoreszenzfarbstoffe, die im Tageslicht u./od. im UV-Licht stark fluoreszieren, können zum Anfärben von Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Geeignete Fluoreszenzfarbstoffe für Tagesleuchtfarben gehören den Acridinen, Xanthenen (z.B. Fluorescein, Rhodamin), Thioxanthenen, Pyrenen und anderen Klassen an. Im weitesten Sinne sind auch die optischen Aufheller (Weißtöner), die Waschmitteln beigegeben werden, zur Gruppe der Fluoreszenzfarbstoffe zu zählen, siehe unten.

Als Farbstoffe sind alle Färbemittel bevorzugt, die eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern aufweisen, um diese nicht anzufärben. Es kann von Vorteil sein, wenn die Farbstoffe im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183

(CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol[®] Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan[®] Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan[®] Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz. Zur Verbesserung des Weißgrades von Waschmittelpartikeln, die mit den erfindungsgemäßen Compounds abgepulvert werden, können auch weiße Pulver eingesetzt werden. Als mögliche Stoffe sind hier insbesondere Titandioxid und Natriumsulfat geeignet.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmitteladditive als Kleinkomponenten auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Kleinkomponenten können die erfindungsgemäßen Additive auch optische Aufheller wie beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlor-2-sulfo-2-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

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

Farbübertragungsinhibitoren sollen beim Waschen von farbigen Textilien verhindern, daß abgelöster Farbstoff auf andere Textilien aufzieht und diese anfärbt. Geeignete Stoffe stammen aus der Gruppe der Polymere, wobei Polyvinylpyrrolidon eine herausragende Stellung einnimmt.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Additive auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien 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 phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmitteladditivs, bei dem man einen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhi-

bitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in einem oder mehreren bei Temperaturen bis 40°C flüssigen Bindemitteln löst oder suspendiert und diese Lösung bzw. Suspension auf bewegte Trägermaterialien mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g aufbringt.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in einer Vielzahl von in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie üblicherweise eingesetzten Apparaten durchgeführt werden. Geeignete Mischer sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine bestimmte Menge an Energie in das Mischgut eintragen können. So sind herkömmliche Mischer und Mischgranulatoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet. Als Mischer können dabei sowohl Hochintensitätsmischer ("high-shear mixer") als auch normale Mischer mit geringeren Umlaufgeschwindigkeiten verwendet werden. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich[®]-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi[®] Flexomix, die Fukae[®] FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige[®] FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais[®]-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Selbstverständlich können auch mehrere der vorstehend genannten Mischer miteinander kombiniert, d.h. hintereinandergeschaltet, werden. So bietet sich insbesondere die Kombination von einem Lödige CB-Mischer mit einem nachgeordneten Lödige KM-Mischer an.

Auch für die erfindungsgemäßen Verfahren gelten dabei die bereits oben genannten bevorzugten Einsatzbereiche der Inhaltsstoffe. So sind Verfahren bevorzugt, bei denen, jeweils bezogen auf das Verfahrensendprodukt, das Trägermaterial in Mengen von 40 bis 98,9 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, das oder die bei Temperaturen bis 40°C flüssige(n) Bindemittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 47,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-% und der Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15

Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugt einzusetzenden Trägermaterialien, Bindemittel und Kleinkomponenten kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Silikate und/oder Aluminiumsilikate eingesetzt werden, wobei bevorzugt ist, daß sämtliche Teilchen des Trägermaterials kleiner als 200 µm, vorzugsweise kleiner als 100 µm, besonders bevorzugt kleiner als 75 µm und insbesondere kleiner als 50 µm sind. Bevorzugt sind auch Verfahren, bei denen als flüssige Bindemittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole eingesetzt werden, wobei als Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff vorzugsweise Stoffe eingesetzt werden, die in den genannten Bindemitteln löslich sind.

Die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahrensvariante umfaßt das Aufsprühen einer Lösung oder Suspension der sogenannten Kleinkomponente auf ein bewegtes Feststoffbett aus den Teilchen des Trägermaterials. Diese Vorgehensweise empfiehlt sich, wenn die Kleinkomponenten in dem gewählten Bindemittel löslich sind oder sich in ihm in stabile Suspensionen überführen lassen. In anders gelagerten Fällen ist es erfindungsgemäß auch möglich, die Kleinkomponente nicht mit dem Bindemittel zusammen zu versprühen, sondern sie gemeinsam mit dem Trägermaterial als bewegtes Feststoffbett vorzulegen. Erfindungsgemäß ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmitteladditivs, bei dem man einen festen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen mit Trägermaterialien mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g vermischt und auf die bewegte Mischung ein oder mehrere bei Temperaturen bis 40°C flüssige Bindemittel aufbringt.

Auch bei dieser erfindungsgemäßen Verfahrensvariante gelten wiederum die vorstehend als bevorzugt gekennzeichneten Ausführungsformen als bevorzugt. Verfahren, bei denen, jeweils bezogen auf das Verfahrensendprodukt, das Trägermaterial in Mengen von 40 bis 98,9 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, eingesetzt wird, wobei Stoffe aus der Gruppe der Silikate und/oder Aluminiumsilikate bevorzugt sind und es besonders bevorzugt ist, daß sämtliche Teilchen des Trägermaterials kleiner als 200 µm, vorzugsweise kleiner als 100 µm, besonders bevorzugt kleiner als 75 µm und insbesondere kleiner als 50 µm sind, das oder die bei Temperaturen bis 40°C flüssige(n) Bindemittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 47,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-%, eingesetzt werden, wobei als flüssige Bindemittel bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole eingesetzt werden und der Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt wird, sind demnach bevorzugte Ausführungsformen dieses Gegenstands der vorliegenden Erfindung.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteladditive, die durch die ebenfalls beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, können Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Wasch- und Reinigungsmitteladditiven, welche 40 bis 98,9 Gew.-% Trägermaterial mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g, 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel, 0,1 bis 40 Gew.-% eines Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffs aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungs-

inhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus enthalten, als Zusatzstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Das Zufügen der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteladditive zu den Wasch- und Reinigungsmitteln kann dabei durch einfaches Vermischen erfolgen. Es ist erfindungsgemäß aber bevorzugt, die Additive als Pudermittel zu verwenden, so daß in bevorzugten Verwendungen die Wasch- und Reinigungsmitteladditive als Abpuderungsmittel für grobkörnige Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel eingesetzt werden. Die auf diese Weise abgepuderten Partikel können weiterverarbeitet, beispielsweise – gegebenenfalls nach Abmischung mit weiteren Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen – in an sich bekannter Weise zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt, werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, bei dem in an sich bekannter Weise Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel hergestellt werden, die mit Wasch- und Reinigungsmitteladditiven, welche 40 bis 98,9 Gew.-% Trägermaterial mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g, 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel, 0,1 bis 40 Gew.-% eines Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffs aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus enthalten, abgepudert werden.

In bevorzugten Verfahren besitzen die Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel eine Teilchengrößenverteilung, bei der mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% und insbesondere mehr als 95 Gew.-% der Teilchen Teilchengrößen zwischen 200 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1200 µm, aufweisen. Die erfindungsgemäßen Additive, die als Abpuderungsmittel eingesetzt werden, sind vorzugsweise feinteilig. In besonders bevorzugten Verfahren besitzen die Wasch- und Reinigungsmitteladditive eine Teilchengrößenverteilung, bei der mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% und insbesondere mehr als 95

Gew.-% der Teilchen Teilchengrößen zwischen 1 und 200 μm , vorzugsweise zwischen 2 und 100 μm und insbesondere zwischen 5 und 50 μm , aufweisen.

Die Abpuderung gelingt durch dem Fachmann bekannte Verfahren. In technisch vorteilhafter Ausgestaltung werden als Haftvermittler zwischen Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel und Additiv (Abpuderungsmittel) die bei der Herstellung des Additivs eingesetzten Bindemittel verwendet, so daß bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß die Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel, bezogen auf ihr Gewicht, mit 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole, besprüht oder bedüst werden und nachfolgend mit den Wasch- und Reinigungsmitteladditiven abgepudert werden.

Beispiele:**1. Herstellung eines Farbstoffadditivs**

3 Gewichtsteile eines blauen Farbstoffs (Supranol[®] Blau) wurden in 18 Gewichtsteilen Glycerin (86%ig) gelöst. In einem 20 Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden 79 Gewichtsteile Zeolith X (Wessalith[®] XD, Degussa, Teilchengröße: 100% < 50 µm) vorgelegt und über einen Zeitraum von 2 Minuten mit der Farblösung bedüst. Es entstand ein feinteiliges, hellblaues Compound. Wird dieses Compound anschließend im Mischer weitere 3 Minuten nachbehandelt, so intensiviert sich der Farbeindruck und es entsteht ein dunkelblaues Pulver.

2. Herstellung eines Farbstoffadditivs

3 Gewichtsteile eines grünen Farbstoffs (Pigmosol[®] Grün) wurden in 17 Gewichtsteilen Glycerin (86%ig) gelöst. In einem 20 Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden 80 Gewichtsteile Zeolith X (Wessalith[®] XD, Degussa, Teilchengröße: 100% < 50 µm) vorgelegt und über einen Zeitraum von 2 Minuten mit der Farblösung bedüst. Es entstand ein feinteiliges, fast farbloses, hellgrünes Compound. Wird dieses Compound anschließend im Mischer weitere 3 Minuten nachbehandelt, so intensiviert sich der Farbeindruck und es entsteht ein grünes Pulver.

3. Herstellung eines Farbstoffadditivs

0,5 Gewichtsteile eines roten Farbstoffs (Sandolan[®] Rhodamin E-RD 400%) wurden in 19,5 Gewichtsteilen Glycerin (86%ig) gelöst. In einem 20 Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden 80 Gewichtsteile Zeolith X (Wessalith[®] XD, Degussa, Teilchengröße: 100% < 50 µm) vorgelegt und über einen Zeitraum von 5 Minuten mit der Farblösung bedüst. Es entstand ein feinteiliges, violett-rotes Compound.

4. Herstellung eines Farbstoffadditivs

1,64 Gewichtsteile eines blauen Farbstoffs (Supranol[®] Blau GLW) und 1,64 Gewichtsteile eines gelben Farbstoffs (Nylosan[®] gelb) wurden in einer Mischung aus 10 Gewichtsteilen PEG 400 und 6,72 Gewichtsteilen Wasser gelöst. In einem 20 Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden 80 Gewichtsteile Zeolith X (Wessalith[®] XD, Degussa, Teilchengröße: 100% < 50 µm) vorgelegt und über einen Zeitraum von 2 Minuten mit der Farblösung bedüst, dann 3 Minuten nachgemischt. Es entstand ein feinteiliges, grünes Compound.

Wird in diesem Beispiel das PEG 400 durch Glycerin ersetzt, so erhält man ein blaues Pulver.

5. Herstellung eines Aufhelleradditivs

13 Gewichtsteile eines optischen Aufhellers (Tinopal[®] CBS-X, stark gelblich) wurden mit 72 Gewichtsteilen Zeolith X (Wessalith[®] XD, Degussa, Teilchengröße: 100% < 50 µm) vermischt. Auf die in einem 20 Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige bewegten Feststoffe wurden 15 Gewichtsteile Glycerin (86%ig) binnen 2 Minuten aufgedüst. Nach dreiminütigem Nachmischen entstand ein feinteiliges, schwach gelbliches Compound.

6. Herstellung eines hochweißen Duftstoffadditivs

In einem Mischer wurden 55 Gewichtsteile Zeolith X (Wessalith[®] XD, Degussa, Teilchengröße: 100% < 50 µm) und 5 Gew.-% Titandioxid (Teilchengröße: 100% < 50 mm) vorgelegt und vermischt. Auf diese Mischung wurden binnen 2 Minuten 40 Gewichtsteile Parfümöl aufgedüst. Nach dreiminütigem Nachmischen erhielt man ein reinweißes feinteiliges Pulver.

Bei allen Beispielen kam der Zerhacker des Lödige-Mischers zum Einsatz.

Die unter 1 bis 4 hergestellten Compounds können herkömmlichen Wasch- und Reinigungsmitteln zugemischt werden, wobei die Verwendung der Compounds als Abpudermittel besondere Vorteile mit sich bringt. Um die Vorteile der erfindungsgemäßen Additive zu demonstrieren, wurden extrudierte Partikel eines Textilwaschmittels mit je 1 bzw. 2 Gew.-% der erfindungsgemäßen Compounds abgepudert. Mit den Farbstoffadditiven aus 1 und 2 wurden sehr homogen eingefärbte Teilchen erhalten, die sich von herkömmlich gefärbten Teilchen positiv unterschieden. Die erfindungsgemäß erhaltenen Farbstoffadditive wiesen eine homogene Farbverteilung auf und waren gut reißfähig, während das Aufdüsen einer Farbstofflösung klebrige Partikel mit inhomogener Farbverteilung lieferte.

Durch Abpuderung mit dem in 5. hergestellten Aufhelleradditiv konnte der Weißgrad der Partikel bei Tageslicht deutlich verbessert werden, wiederum ohne die bei üblicher Abpuderung mit reinem Aufheller auftretenden Probleme von Inhomogenitäten im Farb- bzw. Helligkeitseindruck. Eine reine Mischung aus Zeolith und Aufhellpulver zeigt dagegen einen gelblichen Eindruck.

Werden Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel mit dem unter 6. hergestellten Additiv abgepudert, erhält man sehr gut rieselfähige Produkte mit hohem Weißgrad. Ein weiterer Vorteil ist die wesentlich homogenere Parfümverteilung im Produkt.

Patentansprüche:

1. Wasch- und Reinigungsmitteladditiv, enthaltend
 - a) 40 bis 98,9 Gew.-% Trägermaterial mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g,
 - b) 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel,
 - c) 0,1 bis 40 Gew.-% eines Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffs aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus.
2. Wasch- und Reinigungsmitteladditiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sämtliche Teilchen des Trägermaterials kleiner als 200 µm, vorzugsweise kleiner als 100 µm, besonders bevorzugt kleiner als 75 µm und insbesondere kleiner als 50 µm sind.
3. Wasch- und Reinigungsmitteladditiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Silikate und/oder Aluminiumsilikate eingesetzt werden.
4. Wasch- und Reinigungsmitteladditiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als bei Temperaturen bis 40°C flüssige Bindemittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole in den Wasch- und Reinigungsmitteladditiven enthalten sind.
5. Wasch- und Reinigungsmitteladditiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Trägermaterial in Mengen von 50 bis 95 Gew.-%, vorzugs-

weise von 55 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Additiv, enthalten.

6. Wasch- und Reinigungsmitteladditiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie das oder die bei Temperaturen bis 40°C flüssige(n) Bindemittel in Mengen von 5 bis 47,5 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Additiv, enthalten.
7. Wasch- und Reinigungsmitteladditiv nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Additiv, enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmitteladditivs, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in einem oder mehreren bei Temperaturen bis 40°C flüssigen Bindemitteln löst oder suspendiert und diese Lösung bzw. Suspension auf bewegte Trägermaterialien mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g aufbringt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß, jeweils bezogen auf das Verfahrensendprodukt, das Trägermaterial in Mengen von 40 bis 98,9 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, das oder die bei Temperaturen bis 40°C flüssige(n) Bindemittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 47,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-% und der Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-

Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Silikate und/oder Aluminiumsilikate eingesetzt werden, wobei bevorzugt ist, daß sämtliche Teilchen des Trägermaterials kleiner als 200 µm, vorzugsweise kleiner als 100 µm, besonders bevorzugt kleiner als 75 µm und insbesondere kleiner als 50 µm sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als bei Temperaturen bis 40°C flüssige Bindemittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole eingesetzt werden, wobei als Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff vorzugsweise Stoffe eingesetzt werden, die in den genannten Bindemitteln löslich sind.
12. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmitteladditivs, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen mit Trägermaterialien mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g vermischt und auf die bewegte Mischung ein oder mehrere nichttensidische, wasserlösliche, flüssige Bindemittel aufbringt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß, jeweils bezogen auf das Verfahrensendprodukt, das Trägermaterial in Mengen von 40 bis 98,9 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 85 Gew.-% und ins-

besondere von 60 bis 80 Gew.-%, eingesetzt wird, wobei Stoffe aus der Gruppe der Silikate und/oder Aluminiumsilikate bevorzugt sind und es besonders bevorzugt ist, daß sämtliche Teilchen des Trägermaterials kleiner als 200 µm, vorzugsweise kleiner als 100 µm, besonders bevorzugt kleiner als 75 µm und insbesondere kleiner als 50 µm sind, das oder die bei Temperaturen bis 40°C flüssige(n) Bindemittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 47,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-%, eingesetzt werden, wobei als flüssige Bindemittel bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole eingesetzt werden und der Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt wird.

14. Verwendung von Wasch- und Reinigungsmitteladditiven, welche 40 bis 98,9 Gew.-% Trägermaterial mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g, 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel, 0,1 bis 40 Gew.-% eines Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffs aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus enthalten, als Zusatzstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln.
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch- und Reinigungsmitteladditive als Abpuderungsmittel für grobkörnige Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel eingesetzt werden.
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die abgepuderten Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel – gegebenenfalls nach Abmischung mit weite-

ren Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen – in an sich bekannter Weise zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden.

17. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel hergestellt werden, die mit Wasch- und Reinigungsmitteladditiven, welche 40 bis 98,9 Gew.-% Trägermaterial mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g, 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel, 0,1 bis 40 Gew.-% eines Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffs aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren und Mischungen hieraus enthalten, abgepudert werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel eine Teilchengrößenverteilung besitzen, bei der mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% und insbesondere mehr als 95 Gew.-% der Teilchen Teilchengrößen zwischen 200 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1200 µm, aufweisen.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch- und Reinigungsmitteladditive eine Teilchengrößenverteilung besitzen, bei der mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% und insbesondere mehr als 95 Gew.-% der Teilchen Teilchengrößen zwischen 1 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 2 und 100 µm und insbesondere zwischen 5 und 50 µm, aufweisen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel, bezogen auf ihr Gewicht, mit 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer bei Temperaturen bis 40°C flüssiger Bindemittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat sowie Parfümöle, Paraffine, Silikonöle sowie ethoxylierte Fettalkohole, besprüht oder bedüst werden und nachfolgend mit den Wasch- und Reinigungsmitteladditiven abgepudert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/09011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D11/00 C11D3/386 C11D3/40 C11D3/42 C11D3/12
C11D3/20 C11D3/37 C11D3/50

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)

IPC 7 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	GB 2 304 726 A (UNILEVER PLC) 26 March 1997 (1997-03-26) examples 2,3,5	1,3,4,6, 8-11,14 2,5,7, 12,13, 15,17-20
X A	EP 0 737 739 A (PROCTER & GAMBLE) 16 October 1996 (1996-10-16) page 15, line 50 - line 56; claim 1; example 1	1,3,5,8, 9,14 2,6,7, 10,12, 13,17-20
X A	EP 0 521 635 A (UNILEVER) 7 January 1993 (1993-01-07) page 5, line 33 - line 35; claims 1,29; examples 1,5,J	1,3-9, 11,14 2,10,12, 13,15, 17-20
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

18 February 2000

Date of mailing of the international search report

29/02/2000

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/EP 99/09011

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 34082 A (PROCTER & GAMBLE) 31 October 1996 (1996-10-31) page 16, paragraph 1 -page 17, paragraph 4; claims 1,8,9; example 1 ---	1-15, 17-20
A	WO 95 04124 A (HENKEL KGAA) 9 February 1995 (1995-02-09) claims 1,3-5,14-17; table 1 -----	1-15, 17-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09011

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2304726	A	26-03-1997	AU 6740496	A	27-03-1997
			BR 9610191	A	15-12-1998
			CA 2230310	A	13-03-1997
			WO 9709415	A	13-03-1997
			EP 0861318	A	02-09-1998
			HU 9802632	A	29-03-1999
			PL 327970	A	04-01-1999
			US 5998357	A	07-12-1999
EP 0737739	A	16-10-1996	GB 2299956	A	23-10-1996
EP 0521635	A	07-01-1993	AU 660466	B	29-06-1995
			AU 1850392	A	07-01-1993
			CA 2071745	A,C	26-12-1992
			CZ 9201951	A	13-04-1994
			HU 216715	B	30-08-1999
			JP 2060042	C	10-06-1996
			JP 6041596	A	15-02-1994
			JP 7039594	B	01-05-1995
			KR 9601011	B	17-01-1996
			NZ 243249	A	25-11-1994
			PL 174152	B	30-06-1998
			SK 195192	A	10-08-1994
			US 5518649	A	21-05-1996
			ZA 9204708	A	27-12-1993
WO 9634082	A	31-10-1996	AU 5324596	A	18-11-1996
			BR 9608445	A	05-01-1999
			CA 2216816	A	31-10-1996
			CN 1183798	A	03-06-1998
			EP 0870008	A	14-10-1998
			JP 11504364	T	20-04-1999
WO 9504124	A	09-02-1995	DE 4325881	A	09-02-1995
			DE 4344155	A	29-06-1995
			AT 159045	T	15-10-1995
			DE 59404286	D	13-11-1997
			EP 0712437	A	22-05-1996
			ES 2109720	T	16-01-1998
			JP 9501703	T	18-02-1997

PCT/EP 99/09011

IPK 7 C11D3/11/00 C11D3/386 C11D3/40 C11D3/42 C11D3/12
C11D3/20 C11D3/37 C11D3/50

IPK 7 C11D

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

X	GB 2 304 726 A (UNILEVER PLC)	1,3,4,6,
	26. März 1997 (1997-03-26)	8-11,14
A	Beispiele 2,3,5	2,5,7,
		12,13,
		15,17-20

X	EP 0 737 739 A (PROCTER & GAMBLE)	1,3,5,8,
	16. Oktober 1996 (1996-10-16)	9,14
A	Seite 15, Zeile 50 - Zeile 56; Anspruch 1;	2,6,7,
	Beispiel 1	10,12,
		13,17-20

X	EP 0 521 635 A (UNILEVER)	1,3-9,
	7. Januar 1993 (1993-01-07)	11,14
A	Seite 5, Zeile 33 - Zeile 35; Ansprüche	2,10,12,
	1,29; Beispiele 1,5,J	13,15,
		17-20

- / - -

X Siehe Anhang Patentfamilie

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

29/02/2000

Saunders, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 34082 A (PROCTER & GAMBLE) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Seite 16, Absatz 1 -Seite 17, Absatz 4; Ansprüche 1,8,9; Beispiel 1 ---	1-15, 17-20
A	WO 95 04124 A (HENKEL KGAA) 9. Februar 1995 (1995-02-09) Ansprüche 1,3-5,14-17; Tabelle 1 -----	1-15, 17-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2304726 A	26-03-1997	AU 6740496 A	27-03-1997
		BR 9610191 A	15-12-1998
		CA 2230310 A	13-03-1997
		WO 9709415 A	13-03-1997
		EP 0861318 A	02-09-1998
		HU 9802632 A	29-03-1999
		PL 327970 A	04-01-1999
		US 5998357 A	07-12-1999
EP 0737739 A	16-10-1996	GB 2299956 A	23-10-1996
EP 0521635 A	07-01-1993	AU 660466 B	29-06-1995
		AU 1850392 A	07-01-1993
		CA 2071745 A,C	26-12-1992
		CZ 9201951 A	13-04-1994
		HU 216715 B	30-08-1999
		JP 2060042 C	10-06-1996
		JP 6041596 A	15-02-1994
		JP 7039594 B	01-05-1995
		KR 9601011 B	17-01-1996
		NZ 243249 A	25-11-1994
		PL 174152 B	30-06-1998
		SK 195192 A	10-08-1994
		US 5518649 A	21-05-1996
		ZA 9204708 A	27-12-1993
WO 9634082 A	31-10-1996	AU 5324596 A	18-11-1996
		BR 9608445 A	05-01-1999
		CA 2216816 A	31-10-1996
		CN 1183798 A	03-06-1998
		EP 0870008 A	14-10-1998
		JP 11504364 T	20-04-1999
WO 9504124 A	09-02-1995	DE 4325881 A	09-02-1995
		DE 4344155 A	29-06-1995
		AT 159045 T	15-10-1995
		DE 59404286 D	13-11-1997
		EP 0712437 A	22-05-1996
		ES 2109720 T	16-01-1998
		JP 9501703 T	18-02-1997