

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/027009 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 11/00**,
17/06, 17/00, 3/20, 3/33, 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009983

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. September 2003 (09.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 42 222.2 12. September 2002 (12.09.2002) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BLANK, Volker**

[DE/DE]; Tempelhofer Str. 98, 51375 Leverkusen (DE).
WEBER, Henriette [DE/AT]; Burggasse 24/40, A-1070
Wien (AT). **SCHNEPP-HENTRICH, Kathrin** [DE/DE];
Carlo-Schmid-Str. 74, 40595 Düsseldorf (DE). **RÄHSE,
Wilfried** [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, 40589 Düsseldorf
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, DZ,
EG, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) **Title:** DETERGENT OR CLEANING AGENT THAT IS COMPACTED UNDER PRESSURE

(54) **Bezeichnung:** UNTER DRUCK KOMPAKTIERTES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) **Abstract:** The invention relates to detergents or cleaning agents that are compacted under pressure and in particular are extruded, or to compounds for said substances. Said detergents or cleaning agents contain organic polycarboxylic acids and/or their salts, no more than 5 wt. % non water-soluble builder substances and have a pH value of less than 10.5. Despite the use of organic polycarboxylic acids, which are partially or completely neutralised during the production process and despite the low pH value, said substances have an acceptable perfume.

(57) **Zusammenfassung:** Unter Druck kompaktierte und insbesondere extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel oder Compounds hierfür enthalten organische Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, nicht mehr als 5 Gew.-% an nicht-wasserlöslichen Buildersubstanzen und einen pH-Wert unterhalb von 10,5. Trotz Einsatz von organischen Polycarbonsäuren, die bei der Herstellung der Mittel teilweise oder vollständig neutralisiert werden, und trotz des niedrigen pH-Werts weisen diese Mittel eine akzeptable Duftbeurteilung auf.

WO 2004/027009 A1

Unter Druck kompaktiertes Wasch- oder Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein unter mechanischem Druck kompaktiertes, insbesondere extrudiertes Wasch- oder Reinigungsmittel, welches organische Polycarbonsäuren und überwiegend wasserlösliche Buildersubstanzen enthält und einen pH-Wert von weniger als 10,5 aufweisen, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel.

Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 750 g/l, sogar oberhalb 800 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. Dabei ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so daß der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren mußte. Die Verfahren zur Herstellung von schweren Wasch- oder Reinigungsmitteln wurden in den letzten Jahren dahingehend optimiert, daß immer mehr konzentrierte Mittel mit noch weiter erhöhten Schüttgewichten resultierten. Das Extrusionsverfahren, beispielsweise gemäß europäischem Patent EP 0486592 B1, ist ein Beispiel hierfür. Gemäß genanntem Verfahren werden extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel erhalten, welche vorzugsweise ein Schüttgewicht oberhalb von 750 g/l aufweisen, wobei auch Werte von 950 bis 980 g/l erreicht werden. Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere noch einmal die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkaufte durch eine aus der Sicht des Verbrauchers subjektiv schlechtere Löslichkeit, welche sich in einer langsameren Lösegeschwindigkeit des angewendeten Mittels widerspiegelt. Aus der Sicht des Verbrauchers ist es daher auch wünschenswert, daß Produkte mit niedrigeren Schüttgewichten angeboten werden.

Auch gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 werden extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von 750 g/l bis 1000 g/l erhalten. Das Löslichkeitsproblem konnte dadurch gelöst werden, daß die Extrusion nahezu wasserfrei durchgeführt wird, wobei das Vorgemisch kein freies Wasser und gebundenes Wasser nur in bestimmten Mengen enthält. Als Bindemittel mit gleichzeitiger Gleitmittel- und Kleberfunktion werden Rohstoffe oder Compounds eingesetzt, die bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb 45 °C Feststoffcharakter aufweisen und erst oberhalb dieser Temperatur erweichen bzw. schmelzen, unter den Verarbeitungsbedingungen aber in flüssiger Form vorliegen. Als bevorzugte Bindemittel, die allein

oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, werden Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole genannt. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind. Für eine ausführlichere Beschreibung der Bindemittel wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 verwiesen. Die Extrusion wird nahezu wasserfrei durchgeführt. Dies bedeutet, daß das zu extrudierende Vorgemisch kein freies Wasser enthält und auch der Anteil des chemisch oder physikalisch gebundenen Wassers begrenzt ist. Derartig hergestellte extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als Tenside vor allem anionische Tenside, die in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden, anorganische und/oder organische Buildersubstanzen sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Als anorganische Buildersubstanzen werden vor allem Aluminosilikate vom Typ der Zeolithe genannt. Diese Zeolithe stellen in den offenbarten Formulierungen den Hauptbestandteil der insgesamt enthaltenen Buildersubstanzen. Neben weiteren möglichen anorganischen Buildersubstanzen wie Carbonaten und/oder Silikaten werden als organische Buildersubstanzen vor allem (co-)polymere Polycarboxylate, aber auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Zwar wird offenbart, daß auch im Prinzip die Polycarbonsäuren an sich eingesetzt werden können, da sie neben ihrer Builderwirkung auch eine Säuerungskomponente besitzen und somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln beitragen können. Der pH-Wert von Wasch- oder Reinigungsmitteln liegt in Abhängigkeit von der Rezeptur, insbesondere aber bei leistungsstarken Universalwaschmitteln oder maschinellen Geschirrspülmitteln, meist oberhalb von 10,5, wobei auch Werte bis 11,5 anzutreffen sind. Allerdings wird weiter ausgeführt, daß die Polycarbonsäuren an sich entweder nachträglich zugemischt oder im Vorgemisch in wasserfreier Form eingesetzt werden, wobei das nachträgliche Zumischen die übliche Verfahrensweise darstellt. Beispiele, in denen feste Vorgemische, welche Polycarbonsäuren enthalten, sind der Offenbarung ebenso wenig zu entnehmen wie Hinweise darauf, wie die sonstigen Buildersubstanzen im Vorgemisch gegebenenfalls auf diese saure Komponente abzustimmen sind.

Wasch- oder Reinigungsmittel, welche nach den Lehren des europäischen Patents EP 0486592 B1 oder der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 weisen – neben ihren anwendungstechnischen Eigenschaften – auch aufgrund ihres relativ einheitlichen Erscheinungsbildes eine hohe Akzeptanz beim Verbraucher auf.

Es hat sich jetzt aber gezeigt, daß nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 hergestellte Extrudate, welche ein Buildersystem enthalten, das als Hauptbestandteil Zeolith aufweist, für den Fall des Einsatzes bereits geringer Mengen an Polycarbonsäuren im Vorgemisch zwar ein gewünschtes auf unter 750 g/l reduziertes Schüttgewicht aufweisen können, gleichzeitig aber einen in inakzeptabler Weise veränderten Duft besitzen. Ohne sich auf diese Erklärung festlegen zu wollen, geht die Anmelderin davon aus, daß die Polycarbonsäuren nicht vollständig während der Extrusion oder beim Austritt aus der Lochplatte des Extruders neutralisiert werden, wodurch – im nachhinein gesehen - in Kombination mit dem Zeolith sogenannte „saure Nester“ entstehen, die den Geruch der Extrudate in besagter inakzeptabler Weise verändern. Gemessene pH-Werte der Mittel von unterhalb 10,5 (1%ige Lösung; bei 20 °C) scheinen diese Theorie zu bestätigen. Die Erfahrung hat außerdem gezeigt, daß dieser unangenehme saure Geruch sich nicht nachträglich durch separat zugesetzte Duftstoffe überdecken läßt; im Gegenteil, üblicherweise werden Parfüms durch die sauren Bestandteile angegriffen, so daß der gewünschte Parfümduft in eine andere, nicht gewünschte und unangenehme Note umschlägt. Wasch- oder Reinigungsmittel mit relativ niedrigen pH-Werten schienen deshalb über unter Druck durchgeführten Kompaktierungen, insbesondere Extrusionsverfahren, nicht herstellbar zu sein.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein unter Druck kompaktiertes, insbesondere extrudiertes Wasch- oder Reinigungsmittel oder Compound hierfür, welches organische Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, aber nicht mehr als 5 Gew.-% an nicht-wasserlöslichen Buildersubstanzen enthält, wobei der pH-Wert einer 1%igen Lösung des Mittels in Wasser bei 20 °C unterhalb von 10,5 liegt.

Die Mittel enthalten organische Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, wobei der Einsatz von organischen Polycarbonsäuren in der Herstellung der Mittel nicht zwingend erforderlich, aber bevorzugt ist und der Einsatz sowohl von organischen Polycarbonsäuren als auch ihrer Salze bei der Herstellung von besonderem Vorteil und daher insbesondere bevorzugt ist. Im fertigen Mittel kann nicht mehr zwischen ursprünglich als Salz eingesetzten organischen Polycarboxylaten und Salzen, die bei der Herstellung der Mittel durch Neutralisation von organischen Polycarbonsäuren entstanden sind, unterschieden werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird aber bei der Beschreibung der Mittel an einigen Stellen trotzdem von im Mittel enthaltenen organischen Polycarbonsäuren gesprochen, um zwischen ursprünglich eingesetzten Salzen und durch Neutralisation im Verfahren enthaltenen Salzen unterscheiden zu können. Unter organischen Polycarbonsäuren im Mittel werden

also die Salzmengen, welche bei der Herstellung der Mittel durch Neutralisation der organischen Polycarbonsäuren entstanden sind, sowie gegebenenfalls Reste nicht neutralisierter Säure verstanden. Brauchbare organische Polycarbonsäuren und/oder deren Salze sind beispielsweise solche, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugt sind dabei Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Die Salze werden vorzugsweise als Alkalimetallsalze und insbesondere als Natriumsalze eingesetzt.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird dabei als organische Polycarbonsäure und/oder deren Salz eine Kombination von 2 oder mehreren Säuren und/oder deren Salzen aus der obengenannten Gruppe eingesetzt, wobei es insbesondere bevorzugt ist, daß ein Mittel eine organische Polycarbonsäure (welche bei der Herstellung des Mittels wie oben dargelegt mindestens anteilsweise neutralisiert wurde) und ein Salz einer organischen Polycarbonsäure enthält. Der Gehalt der Mittel an organischen Polycarbonsäuren und/oder deren Salzen beträgt in einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform, bezogen auf die Summe der wasserlöslichen Buildersubstanzen, mindestens 30 Gew.-% und insbesondere mindestens 35 Gew.-%, beispielsweise 40 Gew.-% oder sogar mehr als 50 Gew.-%. Dabei enthalten die Mittel vorzugsweise zu 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere zu 10 bis 30 Gew.-% und unter ganz besonderer Bevorzugung bis 25 Gew.-% Salze von organischen Polycarbonsäuren, welche auch ursprünglich als Salze bei der Herstellung der Mittel eingesetzt wurden. Der bevorzugte Gehalt der Mittel an organischen Polycarbonsäuren hingegen beträgt 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Die Summe an insgesamt vorhandenen Salzen von organischen Polycarboxylaten kann daher in einer vorteilhaften Ausführungsform von 5 bis 45 Gew.-% betragen, liegt aber vorzugsweise bei Gehalten von 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%.

Der pH-Wert der Mittel (gemessen als 1 %ige Lösung in Wasser bei 20 °C) beträgt vorzugsweise höchstens 10,2 und insbesondere höchstens 10,0. Dabei sind Werte von 9,0 bis 9,9 aufgrund der Mildheit der Mittel ganz besonders bevorzugt. Es war überraschend, daß derartige milde Mittel durch Kompaktierung unter Druck hergestellt werden können, welche trotzdem bei der Duftbeurteilung einen akzeptablen Wert und gegenüber Mitteln mit höherem pH-Wert eine nicht veränderte Duftnote aufwiesen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weisen die Mittel ein Schüttgewicht auf, daß nicht oberhalb von 750 g/l liegt. Überraschenderweise konnten durch Kompaktierung unter Druck, insbesondere durch Extrusion, Mittel bereitgestellt werden, welche nicht wie bisher bei dieser

Technologie sehr hohe Schüttgewichte von 750 g/l und üblicherweise darüber aufweisen, sondern die insbesondere sogar Schüttgewichte von maximal 720 g/l aufweisen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Mittel Schüttgewichte zwischen 500 und 700 g/l auf.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Mittel vereinigen damit mehrere Vorteile: sie sind – gemessen an ihrem pH-Wert - relativ mild und können damit mit weiteren alkalischen Bestandteilen nachträglich aufgemischt werden, ohne daß ein für den Gebrauch im Haushalt zu hoher Alkalitätswert des aufbereiteten Mittels entsteht, weisen eine akzeptable, gegenüber Mitteln mit höheren pH-Werten nicht veränderte Duftnote, ein vom Verbraucher gewünschtes relativ niedriges Schüttgewicht auf und zeigen in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung zusätzlich noch ein relativ einheitliches äußeres Erscheinungsbild, das der Verbraucher von Produkten, die durch Extrusion hergestellt und unter dem Markenzeichen Megaperls® vertrieben werden, kennt und schätzt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weisen die Mittel als Buildersubstanzen überwiegend solche auf, die in Wasser löslich sind. Hierzu zählen neben den bereits genannten organischen Polycarbonsäuren und/oder deren Salzen weitere anorganische und/oder organische Buildersubstanzen. Insbesondere kommen erfindungsgemäß Mittel in Betracht, welche ein Buildersystem aus organischen und anorganischen Buildersubstanzen enthalten. Die wasserlöslichen anorganischen Buildersubstanzen sind dabei vor allem ausgewählt aus der Gruppe der Carbonate, amorphen Alkalimetallsilikate, kristallinen Schichtsilikate, Phosphate und Mischungen aus zwei, drei, vier oder sogar mehreren der genannten Buildersubstanzen.

Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten

Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. 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 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ geeignet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind jedoch kristalline schichtförmige Silikate weniger bevorzugt, weil sie eine zu geringe Lösegeschwindigkeit aufweisen und ihre Verarbeitung im Extruder häufig zu Metallabrieb führt.

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

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkablagerungen auf dem Spülgut und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Geeignete Phosphate sind das Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , das Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , das Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , das Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, sowie die durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Graham'sches Salz, Kurrol'sches und Maddrell'sches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus

Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

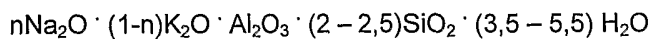
Insbesondere sind dabei Mittel bevorzugt, welche als anorganische wasserlösliche Buildersubstanzen Alkalimetallcarbonate und/oder Alkalimetallbicarbonate, vor allem Natriumcarbonate und/oder Natriumbicarbonate enthalten, wobei solche Mittel besonders vorteilhaft sind, welche eine Kombination aus Carbonat, insbesondere Natriumcarbonat, und Bicarbonat, insbesondere Natriumbicarbonat, sowie gewünschtenfalls weitere anorganische und/oder organische wasserlösliche Buildersubstanzen aufweisen.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Alkalimetallcarbonat und/oder Alkalimetallbicarbonat und insbesondere an Alkalimetallcarbonat und Alkalimetallbicarbonat, bezogen auf die Summe der wasserlöslichen Buildersubstanzen, beträgt vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, wobei Rezepturen mit weniger als 50 Gew.-% und insbesondere mit 20 bis 40 Gew.-% Alkalimetallcarbonat und/oder Alkalimetallbicarbonat, bezogen auf die Summe der wasserlöslichen Buildersysteme, anwendungstechnische Vorteile aufweisen können, aber aus ökonomischen Gründen oft weniger bevorzugt sind. Hingegen beträgt der Gehalt der Mittel an Alkalimetallcarbonat und/oder Alkalimetallbicarbonat und insbesondere an Alkalimetallcarbonat und Alkalimetallbicarbonat, bezogen auf das erfindungsgemäße Mittel, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, wobei Gehalte von mindestens 5 Gew.-% und insbesondere von mindestens 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

Überraschenderweise führt der Einsatz von überwiegend wasserlöslichen Buildersystemen, welche insbesondere zumindest Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat einerseits und organische Polycarbonsäure, insbesondere Citronensäure, nicht zu einer Verschlechterung des Löseverhaltens der erfindungsgemäßen Mittel, wie es nach Versuchen mit Buildersystemen aus wasserunlöslichen und wasserlöslichen Buildern in Kombination mit organischer Polycarbonsäure zu erwarten gewesen wäre. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen vielmehr ein gutes Löseverhalten auf, das mit dem Löseverhalten der gemäß WO 98/12299 hergestellten Extrudate auf Basis von Zeolith als Hauptbestandteil des Buildersystems vergleichbar ist. So weisen erfindungsgemäße Mittel eine Löslichkeit auf, welche gemessen nach dem in den Beispielen angegebenen L-Test einen Wert von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% aufweist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Mittel Carbonat und/oder Bicarbonat sowie Citronensäure und/oder Citrat auf, wobei das Gewichtsverhältnis aus der Summe von Carbonat und/oder Bicarbonat zur Summe aus Citronensäure und/oder Citrat zwischen 3:1 und 1:2, insbesondere zwischen 2:1 und 1:1 liegt.

Dementsprechend enthalten die unter Druck kompaktierten und insbesondere extrudierten Mittel nicht mehr als 5 Gew.-% an nicht-wasserlöslichen Buildersubstanzen, zu denen vor allem Aluminosilikate und von diesen wiederum besonders die Zeolithe in Waschmittelqualität gezählt werden. 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 CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kommt in der Regel als sprühgetrocknetes Pulver oder als compoundiertes Granulat zum Einsatz. Geeignete feinteilige pulverförmige 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.

Die erfindungsgemäßen Mittel können aber mit Feststoffen und/oder Flüssigkeiten nachbehandelt sein. Das eigentliche unter Druck kompaktierte und insbesondere extrudierte Mittel stellt dabei den Kern des erfindungsgemäßen Mittels dar, welches zusätzlich zu diesem Kern mindestens eine teilweise oder vollständige Hülle, die nachträglich aufgebracht wurde, aufweist. Dabei ist es von besonderem Vorteil, wenn der Kern der erfindungsgemäßen Mittel weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 3 Gew.-% und insbesondere maximal 2 Gew.-% an nicht-wasserlöslichen Buildersubstanzen aufweist. Ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, in denen der Kern der erfindungsgemäßen Mittel frei von nicht-wasserlöslichen Buildersubstanzen und insbesondere frei von Aluminosilikaten, wie beispielsweise Zeolithen, ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist das Mittel mindestens eine partielle oder vollständige Hülle aus einer oder mehreren Flüssigkeiten auf, wobei vorteilhafterweise darauf eine Nachbehandlung mit mindestens einem, insbesondere feinteiligen Feststoff erfolgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der unter Druck kompaktierte und insbesondere extrudierte Kern der erfindungsgemäßen Mittel zunächst mit mindestens einem, insbesondere feinteiligen Feststoff nachbehandelt, woraufhin eine weitere Nachbehandlung mit mindestens einer Flüssigkeit und gewünschtenfalls weiterer Nachbehandlungen mit Feststoffen und Flüssigkeiten im Wechsel erfolgen kann. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Nachbehandlung des Kerns mit einer Abpuderung mit einem, insbesondere feinteiligen Feststoff abschließt.

Insgesamt hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der unter mechanischem Druck kompaktierte und insbesondere extrudierte Kern mit einem wasserlöslichen Inhaltsstoff oder einer Kombination aus zwei oder mehreren wasserlöslichen Inhaltsstoffen insbesondere aus der Gruppe der amorphen Silikate, Sulfate, insbesondere Natriumsulfate, Fettsäuresalze, insbesondere Calciumstearate, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate abgedudert ist. Diese auch als Oberflächenmodifizierer und/oder Fließhilfen bekannten Inhaltsstoffe weisen vorzugsweise eine Teilchengröße von weniger als 30 µm auf, wobei in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mindestens 90 % aller Teilchen maximal 15 µm aufweisen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist der unter mechanischem Druck kompaktierte und insbesondere extrudierte Kern mit einem nicht-wasserlöslichen Inhaltsstoff oder einer Kombination aus zwei oder mehreren nicht-wasserlöslichen Inhaltsstoffen insbesondere aus der Gruppe der Fettsäuren, Aluminosilikate, insbesondere Tone wie Bentonite und Smektite sowie Zeolithe, und Kieselsäuren abgedudert, wobei Aluminosilikate und insbesondere die Zeolithe der oben genannten Art besonders bevorzugt sind. Gleichermäßen bevorzugt ist auch eine Kombination von Aluminosilikaten und Kieselsäuren, die insbesondere hydrophob sind, wobei eine Mischung aus 100 bis 3 Gew.-Teilen Zeolith A, Zeolith P und/oder Zeolith X auf 1 Gew.-Teil hydrophobes Silica besonders vorteilhaft sein kann. Die bevorzugten Teilchengrößen für die nicht-wasserlöslichen Inhaltsstoffe sind dieselben wie für wasserlöslichen Inhaltsstoffe.

Aber auch Mischungen aus wasserlöslichen und nicht-wasserlöslichen Inhaltsstoffen, insbesondere Mischungen aus Zeolithen der oben beschriebenen, feinteiligen Art und Calciumstearat, sind bevorzugt.

Im Folgenden wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung – solange es nicht auf die Unterscheidung zwischen Kern und Hülle ankommt – unter dem unter mechanischem Druck kompaktierten und insbesondere extrudierten Mittel der entsprechend hergestellte Kern, der gegebenenfalls wie oben angegeben nachbehandelt ist, verstanden.

Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Mittel ist verglichen mit dem Wassergehalt herkömmlicher sprühgetrockneter oder granulierter Mittel mit vergleichbaren Schüttgewichten relativ niedrig. Trotz des geringen Wassergehalts sind die Mittel nicht hygroskopisch und bleiben auch nach Lagerung fließfähig und stabil.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als weitere Inhaltsstoffe zusätzliche weitere wasserlösliche Buildersubstanzen, aber auch Tenside, falls gewünscht auch Bleichmittel, Bleichkatalysatoren und/oder Bleichaktivatoren, soil-release- und soil-repellent-Verbindungen, Enzyme und

Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, UV-Absorptionsmittel, optische Aufheller, neutrale Füllsalze sowie Farb- und Duftstoffe enthalten, die bereits alle aus dem Stand der Technik bekannt sind.

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

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 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 8000 g/mol, beispielsweise 4500 oder 8000, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt.

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 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

Der Gehalt der partikulären Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise 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 bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

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

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

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

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. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

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

und/oder silicathaltigen partikulären Mitteln zwischen 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als weitere Cobuilder, die zusammen mit Phosphonaten, aber auch als partieller bis vollständiger Ersatz für Phosphonate in flüssigen wie partikulären Mitteln oder Formkörpern enthalten sein können, kommen Iminodisuccinate (IDS) und deren Derivate, beispielsweise Hydroxyiminodisuccinate (HIDS), in Betracht. Es ist schon seit einigen Jahren bekannt, daß diese Rohstoffe in Wasch- oder Reinigungsmitteln als Cobuilder eingesetzt werden können. So wird der Einsatz von HIDS in Wasch- oder Reinigungsmitteln bereits in den Patentanmeldungen WO 92/02489 und DE 43 11 440 beschrieben. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 757 094 ist der vorteilhafte Einsatz von Iminodisuccinaten in Kombination mit Polymeren, die wiederkehrende Succinyleinheiten aufweisen, bekannt. In jüngerer Zeit wurde entdeckt, daß IDS- oder HIDS-haltige Mittel positiv zum Farberhalt von Textilien beitragen können.

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

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen auszubilden, und außerdem wasserlöslich sind, als Cobuilder in den partikulären Mitteln enthalten sein.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-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 C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Weiterhin geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂-C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol^(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN^(R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alkoholsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierte Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern und/oder Sulfosuccinaten. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alkoholsulfate und Alkylbenzolsulfonate, Alkoholsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 2 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanol-amin,

vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an anionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

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 bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

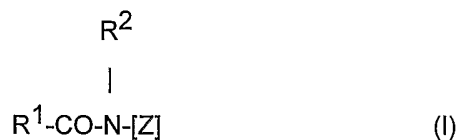
Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet 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.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie

sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 10 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 12 EO.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanol-amide können geeignet sein. Die Menge 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),



in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² 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.

Der Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Beispiele kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Emulgatoren, wie sie in Haarpflegemitteln und auch in Mitteln zur Textilavivage eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere die sogenannten Esterquats bevorzugt.

Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1 x 10⁻⁶ bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

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 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab, die insbesondere in WO 92/21760, WO 95/23221 und in den Anmeldungen DE 10121463 und DE 10153792 beschrieben werden. Weitere verwendbare Proteasen aus verschiedenen *Bacillus sp.* und *B. gibsonii* gehen aus den Patentanmeldungen DE 10162727, DE 10163883, DE 10163884 und DE 10162728 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 einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und 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.

Des weiteren sind für diesen Zweck die in der Anmeldung WO 02/10356 offenbarte α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die in der Anmeldung PCT/EP01/13278 beschriebene Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben; ferner

die, die dem Sequenzraum von α -Amylasen angehören, der in der Anmeldung DE 10131441 definiert wird. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar, beispielsweise die aus der Anmeldung DE 10138753.

Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl[®] von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT[®].

Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden 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. Des Weiteren 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 Mittel 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 (Antiredepositionswirkung 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

mögliche Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft® und Renozyme®. Ebenso sind die in der Anmeldung WO 97/14804 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 Handelprodukte 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 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 Mittel können 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 Rohapac® B1L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Eine geeignete β -Glucanase aus einem *B. alcalophilus* geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 99/06573 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 Wasch- und Reinigungsmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, 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. 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).

Die in erfindungsgemäßen Mitteln 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 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.

Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

Alternativ können die Enzyme verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Erfindungsgemäße Mittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester verwendet, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-substituierte, meta-substituierte oder para-substituierte Phenylboronsäuren, beziehungsweise deren Salze oder Ester. Zum selben Zweck werden auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus offenbart. Als peptidische Proteaseinhibitoren sind unter anderem Ovomuroid und Leupeptin zu erwähnen; eine zusätzliche Option ist die Bildung von Fusionsproteinen aus Proteasen und Peptid-Inhibitoren.

Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren, oder endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

Di-Glycerinphosphat schützt ebenfalls gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calciumsalze verwendet, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat, und Magnesiumsalze.

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. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind lineare C₈-C₁₈ Polyoxyalkylene. Die bereits genannten Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und sogar in ihrer Leistung steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren.

Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall. Schwefelhaltige Reduktionsmittel sind beispielsweise aus den Patentschriften EP 080748 und EP 080223 bekannt. Andere Beispiele sind Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und durch die zusätzliche Verwendung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen weiter verstärkt.

Obwohl sich Enzyme hervorragend dazu eignen, unter Druck kompaktiert und insbesondere extrudiert zu werden, ist es doch in einer besonderen Ausführungsform bevorzugt, die Enzyme und gegebenenfalls Mischungen aus 2, 3 oder mehreren der genannten Enzyme und Enzymstabilisatoren vorzukonfektionieren und die erfindungsgemäßen Mittel im Anschluß damit aufzubereiten. Der Gehalt der gegebenenfalls aufbereiteten Mittel an Enzymen und Enzymstabilisatoren beträgt vorzugsweise 0,5

bis 3 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße Mittel bzw. auf das gegebenenfalls aufbereitete Mittel.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und 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 Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen.

Weitere denkbare Zusätze sind Schauminhibitoren wie zum Beispiel schauminhibierendes Paraffinöl oder schauminhibierendes Silikonöl, beispielsweise Dimethylpolysiloxan. Auch der Einsatz von Mischungen dieser Wirkstoffe ist möglich. Als bei Raumtemperatur feste Zusatzstoffe kommen, insbesondere bei den genannten schauminhibierenden Wirkstoffen, Paraffinwaxse, Kieselsäuren, die auch in bekannter Weise hydrophobiert sein können, und von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleitete Bisamide in Frage.

Für den Einsatz in Frage kommende schauminhibierende Paraffinöle, die in Abmischung mit Paraffinwachsen vorliegen können, stellen im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise den Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder den Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Paraffine mit weniger als 17 C-Atomen sind erfindungsgemäß nicht brauchbar, ihr Anteil im Paraffinölgemisch sollte daher so gering wie möglich sein und liegt vorzugsweise unterhalb der mit üblichen analytischen Methoden, zum Beispiel Gaschromatographie, signifikant meßbaren Grenze. Vorzugsweise werden Paraffine verwendet, die im Bereich von 20°C bis 70°C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigen Paraffinölen enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40°C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40°C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60°C einen Flüssiganteil von mindestens

90 Gew.-% auf. Dies hat zur Folge, daß die Paraffine bei Temperaturen bis hinunter zu mindestens 70°C, vorzugsweise bis hinunter zu mindestens 60°C fließfähig und pumpbar sind. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwaxe enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110°C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffine können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

Die Paraffinöle können bei Raumtemperatur feste Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten, enthalten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bispalmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

Die Mittel können UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit des sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. 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. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate wie sie beispielsweise in der EP 0728749 A beschrieben werden und kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher, wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-

methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianiilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze. Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen. Die UV-Absorber werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten

Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Es wurde gefunden, daß einheitlich weiße Granulate erhalten werden, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux^(R) (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Die erfindungsgemäßen unter Druck kompaktierten und insbesondere extrudierten Mittel weisen vorzugsweise ein relativ einheitliches Erscheinungsbild auf, wobei das Kornspektrum zu nahezu 100 Gew.-% zwischen 0,1 und 4 mm (beide Werte einschließlich), insbesondere zwischen 0,4 und 2,0 mm (beide Werte einschließlich) liegt. Staubanteile mit Teilchengrößen kleiner 0,1 mm sind vorzugsweise vollkommen ausgeschlossen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel. Hierbei wird insbesondere ein Verfahren gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 angewendet. Es wird ausdrücklich auf die ausführliche Beschreibung des Verfahrens in dieser Schrift verwiesen. Hierbei ist ein Verfahren bevorzugt, in dem zunächst ein Vorgemisch, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an diesen bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tensiden enthält, hergestellt und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird. Dabei greifen die Maßgaben, daß das eingesetzte Vorgemisch kein freies Wasser aufweist und im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound enthalten ist, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt. Wasser kann nach diesen Maßgaben nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45 °C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion an sich in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 1500 und 12000 (beide Werte einschließlich), vorteilhafterweise um 1500 bis 4000 (beide Werte einschließlich). Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß.

Zu den modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkylketten, die linear oder verzweigt sein können, darstellen. Insbesondere weisen die Endgruppen die Alkylketten zwischen C₁ und C₆, vor allem zwischen C₁ und C₄ auf, wobei auch Isopropyl- und Isobutyl- bzw. tert.-Butyl- durchaus mögliche Alternativen darstellen.

Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel $C_x(EO)_y(PO)_z$ genügen, wobei C_x eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20 sein können. Für $z=0$ existieren Überschneidungen mit Verbindungen des vorangegangenen Absatzes.

Aber auch EO-PO-Polymere (x gleich 0) können als Bindemittel dienen.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Rohstoffe erwiesen, welche als Rohstoffe an sich wasch- oder reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45 °C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C_{12} - C_{18} -Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 100 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C_{12} - C_{18} -Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 8 Gew.-% und vorteilhafterweise weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, jeweils bezogen auf das Verfahrensendprodukt, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen selber bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside deshalb kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt häufig nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist

es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind. C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, C₁₆-C₁₈-Fettalkohole oder reiner C₁₈-Fettalkohol mit mehr als 50 EO, vorzugsweise mit etwa 80 EO, haben sich hingegen als hervorragend geeignete Bindemittel erwiesen, die allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe oben), insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar, wobei sich also die als nichtionische Tenside bevorzugten Vertreter dieser Stoffgruppe sich von den als Bindemittel bevorzugten Vertretern unterscheiden können. Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C₁₆-C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

Eine weitere Substanzklasse, die als Bindemittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet ist, stellen ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO dar, deren „Fettsäure“-Reste im Rahmen dieser Erfindung linear oder verzweigt sein können. Dabei sind vor allem derartige Ethoxylate bevorzugt, die eine eingeeigte Homologenverteilung (NRE) und/oder einen Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C aufweisen. Derartige Fettsäureethoxylate können als alleiniges Bindemittel oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, während die nicht-ethoxylierten Natrium- und Kaliumseifen weniger bevorzugt sind und nur in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden.

Ebenso sind aber auch Hydroxymischether, die gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 754 667 (BASF) durch Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester erhalten werden können, als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, den vorgenannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder den Fettsäureethoxylaten, geeignet.

Überraschenderweise haben sich auch wasserfreie gequollene Polymere, insbesondere Stärkedisphosphat/Glycerin, Polyvinylpyrrolidon/Glycerin und modifizierte Cellulose/Glycerin, beispielsweise Hydroxypropylcellulose/Glycerin, als hervorragend einsetzbare Bindemittel erwiesen. Hierbei sind 5 bis 20 Gew.-%ige nicht-wäßrige Lösungen der Polymere in Glycerin, insbesondere etwa 10 Gew.-%ige nicht-wäßrige Lösungen, besonders vorteilhaft.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C₁₆-C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 1500 bis 4000, basieren. Dabei sind Mischungen von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse um 1500 bis 4000 mit den genannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder mit C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit 20 EO im Gewichtsverhältnis 1:1 oder darüber besonders bevorzugt.

Andere Rohstoffe wie Trimethylolpropylene etc (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) können zwar in Bindemittelmischungen, insbesondere in Mischung mit Polyethylenglykolen, enthalten sein; sie können jedoch nicht als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden, da sie zwar eine bindende/klebende Funktion erfüllen, jedoch keine desintegrierende Wirkung aufweisen.

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, wie sie bereits oben beschrieben wurden. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80 °C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140 °C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25:1 bis 1:5 unter besonderer Bevorzugung von 10:1 bis 2:1.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der ebenfalls bereits weiter oben beschriebenen Art.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Vorgemisch beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere die wasserfrei gequollenen Polymere werden in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 4 bis 8 Gew.-%, unter Bevorzugung von 5 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

Überraschenderweise können bei der Herstellung erfindungsgemäßer Mittel nach dem beschriebenen Verfahren auch Mittel hergestellt werden, welche ein Schüttgewicht von unterhalb 600 g/l aufweisen. Gleichzeitig ist es möglich, im Vergleich zu Rezepturen, die in der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 offenbart sind, die erfindungsgemäßen Mittel unter niedrigeren Drücken herzustellen. Die Mittel bleiben trotzdem beim Austritt aus der Lochform des Extruders schneidfähig und verkleben dort nicht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren organische Polycarbonsäuren, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen unter mechanischem Druck kompaktierten und insbesondere extrudierten Mittel können direkt als Wasch- oder Reinigungsmittel angeboten und verwendet werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Mittel jedoch mit weiteren, separat und nachträglich zugemischten Bestandteilen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet. Dies kann derart erfolgen, daß die fertigen, aufgemischten Wasch- oder Reinigungsmittel aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen unter mechanischem Druck kompaktierten und insbesondere extrudierten Mittel den Hauptbestandteil bilden. Es können auch verschieden zusammengesetzte unter Druck kompaktierte und insbesondere extrudierte Mittel, von denen beispielsweise mindestens eines angefärbt ist und als Sprenkel dient, zum Einsatz kommen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden weitere Inhaltsstoffe wie beispielsweise die bereits oben beschriebenen Enzyme, aber auch Bleichmittel, Bleichkatalysatoren und/oder Bleichaktivatoren in den für Wasch- oder Reinigungsmittel üblichen Mengen nachträglich zu den erfindungsgemäßen unter mechanischem Druck kompaktierten und insbesondere extrudierten Mitteln zugemischt. Es hat sich auch gezeigt, daß das Schaumverhalten für Waschmittel positiv beeinflusst werden kann, wenn der Schauminhibitor, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse,

Mikrokristallinwaxe und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid, wenigstens teilweise nicht extrudiert, sondern nachträglich mit dem Extrudat vermischt wird. Dabei ist es auch möglich, daß die Oberfläche des erfindungsgemäßen Extrudats z.B. zunächst mit Zeolith oder einer zeolithhaltigen Mischung und anschließend mit einem Schauminhibitor belegt wird. Durch derartige Maßnahmen wird eine weitere Verbesserung des Einspülverhaltens der unter Druck kompaktierten und insbesondere extrudierten Mittel ermöglicht.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel 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. Die Begriffe antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung, die beispielsweise von *K. H. Wallhäußer* in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) wiedergegeben wird, wobei alle dort beschriebenen Substanzen mit antimikrobieller Wirkung eingesetzt werden können. Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-acetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoterer Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Dihydracetsäure, o-Phenylphenol, N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decan-diyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschl. den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexylbiguanido)hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyl-N₁,N₁-methyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,6-dichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-beta-(p-methoxyphenyl)diguanido-N₅,N₅']-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-alpha-methyl-.beta.-phenyldiguanido-N₅,N₅')-

hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-nitrophenyldiguanido-N₅,N₅')hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propylether-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4-dichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-methylphenyldiguanido-N₅,N₅')hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4,5-trichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-alpha-(p-chlorophenyl) ethyldiguanido-N₅,N₅'] hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')m-xylene-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅') dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-decan-tetrahydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅') dodecan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅') hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅') hexan-tetrahydrochlorid, Ethylen-bis-(1-tolyl biguanid), Ethylen-bis-(p-tolyl biguanide), Ethylen-bis-(3,5-dimethylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(p-tert-amylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(nonylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(phenylbiguanid), Ethylen-bis-(N-butylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(2,5-diethoxyphenylbiguanid), Ethylen-bis (2,4-dimethylphenyl biguanid), Ethylen-bis (o-diphenylbiguanid), Ethylen-bis (mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylen-bis-(phenylbiguanid), Trimethylen bis (o-tolylbiguanid), N-Butyl-trimethyle- bis-(phenyl biguanide); und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarcosinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluorooctanoate, Silicate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylendiamintetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrate, Benzoate, Glutarate, Monofluorophosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Weiterhin eignen sich halogenierten Xylol- und Kresolderivaten, wie p-Chlormetakresol oder p-Chlor-meta-xylol, Amphoteren sowie natürlichen antimikrobiellen Wirkstoffen pflanzlicher Herkunft (z.B. aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, äußerst bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Caffeine, Theobromine und Theophylline sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

Als antimikrobiellen Wirkstoffe geeignete quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV) weisen die allgemeine Formel (R³)(R⁴)(R⁵)(R⁶) N⁺ X⁻ auf, in der R³ bis R⁶ gleiche oder verschiedene C₁-C₂₂-Alkylreste, C₇-C₂₈-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den

Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl-C₁₂-alkyl-ammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pheno-xy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammonium-chloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyl-di-methylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C₈-C₁₈-Alkylresten, insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

Benzalkoniumhalogenide und/oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat[®] ex Lonza, Marquat[®] ex Mason, Variquat[®] ex Witco/Sherex und Hyamine[®] ex Lonza, sowie Bardac[®] ex Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dovicide[®] und Dovicil[®] ex Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine[®] 1622 ex Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine[®] 10X ex Rohm & Haas, Cetylpyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid ex Merrell Labs. Die antimikrobiell wirkenden Substanzen können mit unter mechanischem Druck kompaktiert und insbesondere extrudiert werden; es ist jedoch bevorzugt, diese Substanzen nachträglich und gegebenenfalls in compoundierter Form mit anderen Substanzen zuzumischen.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate,

Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, sowie weitere aus dem Stand der Technik bekannte Bleichmittel, Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren.

Beispiele**Beispiel 1:**

Gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 wurden das erfindungsgemäße Mittel M1 und das Vergleichsmittel V1 hergestellt. Die Rezepturen werden weiter unten angegeben. Die genannten Inhaltsstoffe wurden mit Ausnahme des sprühgetrockneten Zeolith A bei einem Extrusionsdruck von 77 bar (M1) bzw. 102 bar (V1) und einer Abschlagtemperatur von 103 °C (M1) bzw. 109 °C (V1) extrudiert und direkt nach dem Austritt aus der Lochform geschnitten. Als Binder und Gleitmittel mit Feststoffcharakter bei Temperaturen unterhalb 45 °C wurde Polyethylenglykol 1500 eingesetzt. Anschließend wurden die Extrudate mit Zeolith A unter gleichen Bedingungen im Verrunder abgedübelt. Die Schüttgewichte lagen bei 660 g/l (M1) bzw. 780 g/l (V1). Der L-Test (siehe unten) ergab für M1 10%, für V1 hingegen 19%. Das Kornspektrum sowohl von M1 als auch von V1 lag jeweils zu 100 Gew.-% im Bereich von 0,4 bis 2,0 mm. Trotz des pH-Werts von M1 von deutlich kleiner als 10,5 (nämlich 9,5) ergab die Duftbeurteilung den Wert „akzeptabel“. Eine Veränderung der Duftnote gegenüber V1 war nicht festzustellen.

<u>Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%):</u>	<u>M1</u>	<u>V1</u>
Alkylbenzolsulfonat (Natriumsalz)	17,0	17,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkoholsulfat (Natriumsalz)	6,7	6,7
Natriumstearat	1,0	1,0
Octylsulfat (Natriumsalz)	2,3	2,3
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,5	5,5
Phosphonate (HEDP und DETPMP)	1,9	1,9
Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 1500)	2,8	2,8
Natriumcitrat mit 1 H ₂ O (im Verfahren eingesetzt als Citronensäure, 100%ige Neutralisation)	3,0	-
Natriumcitrat mit 2 H ₂ O	20,5	23,5
Natriumcarbonat	4,7	4,7
Natriumbicarbonat	9,0	9,0
Natriumsalz eines Acrylsäure-Maleinsäure- Copolymers (Sokalan CP5 [®])	5,4	5,4
Natriumsulfat	12,5	12,5
Wasser (chemisch oder physikalisch gebunden)	3,2	3,2
Salze aus Rohstoffen	Rest	Rest
Sprühgetrockneter Zeolith A (mit ca. 22 Gew.-% Wasser)	3,5	3,5

Beispiel 2:

Gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 98/12299 und analog zu Beispiel 1 wurden die Mittel V2 und V3 hergestellt, deren Rezepturen unten angegeben werden. Die genannten Inhaltsstoffe wurden mit Ausnahme von 3,55 Gew.-% des sprühgetrockneten Zeolith A bei einem Extrusionsdruck von 78 bar (V2) bzw. 65 bar (V3) extrudiert und direkt nach dem Austritt aus der Lochform geschnitten. Als Binder und Gleitmittel mit Feststoffcharakter bei Temperaturen unterhalb 45°C wurde Polyethylenglykol 4000 eingesetzt. Anschließend wurden die Extrudate V2 und V3 mit 3,55 Gew.-% sprühgetrocknetem Zeolith A unter jeweils gleichen Bedingungen und unter vergleichbaren Bedingungen wie im Beispiel 1 abgepulvert. Das Kornspektrum sowohl von V2 als auch von V3 lag jeweils zu 100 Gew.-% im Bereich von 0,4 bis 2 mm. Der Wert des L-Tests lag sowohl für V2 mit 8,6% als auch für V3 mit 9,8% in einer vergleichbaren Größenordnung wie für M1 und damit im akzeptablen Bereich. Das Schüttgewicht für V2 lag bei 790 g/l, für V3 bei 730 g/l. Der Ersatz des Citrats durch Citronensäure führte also auch in zeolithhaltigen Mitteln zu einer Schüttgewichtserniedrigung. Diese fällt jedoch deutlich geringer aus als im Beispiel 1. V2 wies einen pH-Wert von 10,7 auf, während der pH-Wert von V3 9,5 betrug (jeweils gemessen bei 20%, 1%ige Lösung im Wasser). Die Duftbeurteilung von V2 ergab wie erwartet den Wert „akzeptabel“, während V3 einen unangenehm veränderten, sauren Geruch aufwies, der mit „inakzeptabel“ bewertet werden mußte.

Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%):	V2	V3
Alkylbenzolsulfonat (Natriumsalz)	17,0	17,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkoholsulfat (Natriumsalz)	6,5	6,5
Natriumstearat	1,0	1,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 4-7 EO im Durchschnitt	7,3	7,3
Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 4000)	2,2	2,2
Carboxymethylcellulose (Natriumsalz)	1,2	1,2
Phosphonat	1,2	1,2
Natriumcitrat mit 1H ₂ O (bei der Herstellung von V3 eingesetzt als Citronensäure)	3,0	3,0
Zeolith A (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz)	38,7	38,7
Natriumcarbonat	0,5	0,5
Natriumsalz eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymers	4,7	4,7
Natriumsulfat	4,3	4,3
Wasser (chemisch oder physikalisch gebunden)	11,0	11,0
Salze aus Rohstoffen	Rest	Rest

Bestimmung der Löslichkeit (L-Test):

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut und 1,5 Minuten bei 30 °C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16 °d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgossen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

Patentansprüche

1. Unter mechanischem Druck kompaktiertes, insbesondere extrudiertes Wasch- oder Reinigungsmittel oder Compound hierfür, enthaltend organische Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel nicht mehr als 5 Gew.-% an nicht-wasserlöslichen Buildersubstanzen enthält und der pH-Wert einer 1%igen Lösung des Mittels in Wasser bei 20 °C unterhalb von 10,5 liegt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pH-Wert höchstens 10,2, vorzugsweise höchstens 10,0 und insbesondere von 9,0 bis 9,9 beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schüttgewicht maximal 750 g/l beträgt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern des Mittels frei von nicht-wasserlöslichen Buildersubstanzen, insbesondere frei von Aluminosilikaten wie beispielsweise Zeolithen, ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es nachträglich abgedudert, vorzugsweise mit einem oder einer Kombination aus 2 oder mehreren wasserlöslichen Inhaltsstoffen aus der Gruppe der amorphen Silikate, Sulfate, Fettsäuresalze, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate abgedudert ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem oder einer Kombination aus 2 oder mehreren nicht-wasserlöslichen Inhaltsstoffen aus der Gruppe der Fettsäuren, Aluminosilikate und Kieselsäuren, vorzugsweise mit Aluminosilikaten und insbesondere mit Zeolithen, abgedudert ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von maximal 720 g/l und insbesondere von 500 bis 700 g/l aufweist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Buildersystem enthält, welches wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen ausgewählt aus der Gruppe der Carbonate, amorphen Alkalimetallsilikate, kristallinen Schichtsilikate, Phosphate und Mischungen aus zwei, drei, vier oder mehreren der genannten Buildersubstanzen aufweist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Buildersystem eine Kombination aus Carbonat und Bicarbonat sowie gewünschtenfalls weitere anorganische und oder organische wasserlösliche Buildersubstanzen enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Alkalimetallcarbonat und Alkalimetallbicarbonat, bezogen auf die Summe der wasserlöslichen Buildersubstanzen, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, beträgt.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Polycarbonsäure und/oder deren Salz eine Kombination von 2 oder mehreren Säuren und/oder deren Salzen aus der Gruppe der Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure enthalten ist, vorzugsweise aus der Gruppe der Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren enthalten ist.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischen Polycarbonsäuren und/oder deren Salzen, bezogen auf die Summe der wasserlöslichen Buildersubstanzen, mindestens 30 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 35 Gew.-% beträgt.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Salzen von organischen Polycarbonsäuren 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere bis 25 Gew.-% beträgt.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis aus der Summe von Carbonat und/oder Bicarbonat zur Summe aus Citronensäure und/oder Citrat zwischen 3:1 und 1:2, insbesondere zwischen 2:1 und 1:1, beträgt.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es organische Polycarbonsäuren, die bei der Herstellung teilweise oder vollständig neutralisiert wurden, in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% enthält.
16. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, daß ein Vorgemisch, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bei Temperaturen unter 45

°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an diesen bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tensiden enthält, hergestellt und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, wobei das eingesetzte Vorgemisch kein freies Wasser aufweist und im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound eingesetzt wird, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß organische Polycarbonsäuren, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D11/00 C11D17/06 C11D17/00 C11D3/20 C11D3/33
C11D3/10

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 12299 A (HENKEL KGAA) 26 March 1998 (1998-03-26) cited in the application claims; examples ---	1-17
A	WO 91 02047 A (HENKEL KGAA) 21 February 1991 (1991-02-21) cited in the application claims	1-17
A	& EP 0 486 592 A (HENKEL KGAA) 27 May 1992 (1992-05-27) cited in the application ---	
A	WO 93 02176 A (HENKEL KGAA) 4 February 1993 (1993-02-04) cited in the application claims ---	1
	-/--	

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

12 January 2004

Date of mailing of the international search report

16/01/2004

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

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09983

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 93 13194 A (HENKEL KGAA) 8 July 1993 (1993-07-08) claims	1,9-11, 16
A	EP 0 918 087 A (HENKEL KGAA) 26 May 1999 (1999-05-26) claims 1-8	1,8-12, 16
A	DE 197 23 616 A (HENKEL KGAA) 10 December 1998 (1998-12-10) claims	1,11,16, 17
A	WO 99 32599 A (MANRO PERFORMANCE CHEMICALS LIM) 1 July 1999 (1999-07-01) claims	1,16
A	DE 41 00 306 A (HENKEL KGAA) 9 July 1992 (1992-07-09) claims	1,16
A	EP 1 138 756 A (HENKEL KGAA) 4 October 2001 (2001-10-04) page 15, paragraph 113 - paragraph 114; claims	1,5,6
A	US 5 633 224 A (PORTER TERRENCE J) 27 May 1997 (1997-05-27) claims	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09983

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9812299	A	26-03-1998	DE 19638599 A1	26-03-1998
			AT 256176 T	15-12-2003
			CN 1230984 A	06-10-1999
			CZ 9900977 A3	15-09-1999
			WO 9812299 A1	26-03-1998
			EP 0931137 A1	28-07-1999
			JP 2001500557 T	16-01-2001
			PL 331987 A1	16-08-1999
			RU 2200190 C2	10-03-2003
			SK 35299 A3	12-07-1999
			TR 9900582 T2	21-06-1999
WO 9102047	A	21-02-1991	DE 3926253 A1	14-02-1991
			DE 4010533 A1	10-10-1991
			AT 107352 T	15-07-1994
			DE 59006160 D1	21-07-1994
			DK 486592 T3	18-07-1994
			WO 9102047 A1	21-02-1991
			EP 0486592 A1	27-05-1992
			ES 2055441 T3	16-08-1994
			JP 5500076 T	14-01-1993
			US 5318733 A	07-06-1994
			AT 107350 T	15-07-1994
			DE 59101947 D1	21-07-1994
			WO 9115567 A2	17-10-1991
			EP 0523099 A1	20-01-1993
			ES 2055599 T3	16-08-1994
			US 5382377 A	17-01-1995
			WO 9302176	A
AT 150084 T	15-03-1997			
DE 59208196 D1	17-04-1997			
WO 9302176 A1	04-02-1993			
EP 0595946 A1	11-05-1994			
ES 2098520 T3	01-05-1997			
JP 6509369 T	20-10-1994			
WO 9313194	A	08-07-1993	DE 4143016 A1	01-07-1993
			DE 59206759 D1	14-08-1996
			WO 9313194 A1	08-07-1993
			EP 0618960 A1	12-10-1994
			ES 2089781 T3	01-10-1996
			JP 7502551 T	16-03-1995
EP 0918087	A	26-05-1999	DE 19751398 A1	27-05-1999
			EP 0918087 A1	26-05-1999
DE 19723616	A	10-12-1998	DE 19723616 A1	10-12-1998
			AT 224942 T	15-10-2002
			DE 59805713 D1	31-10-2002
			WO 9855574 A1	10-12-1998
			EP 0986629 A1	22-03-2000
			ES 2183384 T3	16-03-2003
			JP 2002502457 T	22-01-2002
WO 9932599	A	01-07-1999	WO 9932599 A1	01-07-1999
DE 4100306	A	09-07-1992	DE 4100306 A1	09-07-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09983

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4100306	A		AT 124448 T	15-07-1995
			DE 59105893 D1	03-08-1995
			WO 9212229 A1	23-07-1992
			EP 0566583 A1	27-10-1993
			ES 2073907 T3	16-08-1995
			JP 6504303 T	19-05-1994
			KR 200025 B1	15-06-1999
			US 5587104 A	24-12-1996

EP 1138756	A	04-10-2001	DE 10015661 A1	31-10-2001
			EP 1138756 A2	04-10-2001

US 5633224	A	27-05-1997	JP 8170100 A	02-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/09983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D11/00 C11D17/06 C11D17/00 C11D3/20 C11D3/33
C11D3/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 12299 A (HENKEL KGAA) 26. März 1998 (1998-03-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-17
A	WO 91 02047 A (HENKEL KGAA) 21. Februar 1991 (1991-02-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-17
A	& EP 0 486 592 A (HENKEL KGAA) 27. Mai 1992 (1992-05-27) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	WO 93 02176 A (HENKEL KGAA) 4. Februar 1993 (1993-02-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Januar 2004	16/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde 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	Bevollmächtigter Bediensteter Serbetsoglou, A
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93 13194 A (HENKEL KGAA) 8. Juli 1993 (1993-07-08) Ansprüche ----	1,9-11, 16
A	EP 0 918 087 A (HENKEL KGAA) 26. Mai 1999 (1999-05-26) Ansprüche 1-8 ----	1,8-12, 16
A	DE 197 23 616 A (HENKEL KGAA) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) Ansprüche ----	1,11,16, 17
A	WO 99 32599 A (MANRO PERFORMANCE CHEMICALS LIM) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche ----	1,16
A	DE 41 00 306 A (HENKEL KGAA) 9. Juli 1992 (1992-07-09) Ansprüche ----	1,16
A	EP 1 138 756 A (HENKEL KGAA) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Seite 15, Absatz 113 - Absatz 114; Ansprüche ----	1,5,6
A	US 5 633 224 A (PORTER TERRENCE J) 27. Mai 1997 (1997-05-27) Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/09983

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9812299	A	26-03-1998	DE 19638599 A1	26-03-1998
			AT 256176 T	15-12-2003
			CN 1230984 A	06-10-1999
			CZ 9900977 A3	15-09-1999
			WO 9812299 A1	26-03-1998
			EP 0931137 A1	28-07-1999
			JP 2001500557 T	16-01-2001
			PL 331987 A1	16-08-1999
			RU 2200190 C2	10-03-2003
			SK 35299 A3	12-07-1999
			TR 9900582 T2	21-06-1999
			WO 9102047	A
DE 4010533 A1	10-10-1991			
AT 107352 T	15-07-1994			
DE 59006160 D1	21-07-1994			
DK 486592 T3	18-07-1994			
WO 9102047 A1	21-02-1991			
EP 0486592 A1	27-05-1992			
ES 2055441 T3	16-08-1994			
JP 5500076 T	14-01-1993			
US 5318733 A	07-06-1994			
AT 107350 T	15-07-1994			
DE 59101947 D1	21-07-1994			
WO 9115567 A2	17-10-1991			
EP 0523099 A1	20-01-1993			
ES 2055599 T3	16-08-1994			
US 5382377 A	17-01-1995			
WO 9302176	A	04-02-1993	DE 4124701 A1	28-01-1993
			AT 150084 T	15-03-1997
			DE 59208196 D1	17-04-1997
			WO 9302176 A1	04-02-1993
			EP 0595946 A1	11-05-1994
			ES 2098520 T3	01-05-1997
			JP 6509369 T	20-10-1994
WO 9313194	A	08-07-1993	DE 4143016 A1	01-07-1993
			DE 59206759 D1	14-08-1996
			WO 9313194 A1	08-07-1993
			EP 0618960 A1	12-10-1994
			ES 2089781 T3	01-10-1996
			JP 7502551 T	16-03-1995
EP 0918087	A	26-05-1999	DE 19751398 A1	27-05-1999
			EP 0918087 A1	26-05-1999
DE 19723616	A	10-12-1998	DE 19723616 A1	10-12-1998
			AT 224942 T	15-10-2002
			DE 59805713 D1	31-10-2002
			WO 9855574 A1	10-12-1998
			EP 0986629 A1	22-03-2000
			ES 2183384 T3	16-03-2003
			JP 2002502457 T	22-01-2002
WO 9932599	A	01-07-1999	WO 9932599 A1	01-07-1999
DE 4100306	A	09-07-1992	DE 4100306 A1	09-07-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/09983

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4100306 A		AT 124448 T DE 59105893 D1 WO 9212229 A1 EP 0566583 A1 ES 2073907 T3 JP 6504303 T KR 200025 B1 US 5587104 A	15-07-1995 03-08-1995 23-07-1992 27-10-1993 16-08-1995 19-05-1994 15-06-1999 24-12-1996
EP 1138756 A	04-10-2001	DE 10015661 A1 EP 1138756 A2	31-10-2001 04-10-2001
US 5633224 A	27-05-1997	JP 8170100 A	02-07-1996