

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 836 641 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**25.08.1999 Patentblatt 1999/34**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 17/06**, C11D 17/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP96/02806**

(21) Anmeldenummer: **96923951.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 97/02339 (23.01.1997 Gazette 1997/05)**

(22) Anmeldetag: **27.06.1996**

(54) **VON STAUB- UND FEINANTEILEN FREIE GRANULARE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL  
HOHER SCHÜTTDICHTHE**

GRANULATED, POWDER- AND FINES-FREE DETERGENTS AND CLEANERS OF HIGH BULK DENSITY

GRANULES DETERGENTS ET NETTOYANTS DE MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ELEVEE, EXEMPTS DE POUDRE ET DE FRACTIONS FINES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL**

(30) Priorität: **06.07.1995 DE 19524287**

**19.12.1995 DE 19547457**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**22.04.1998 Patentblatt 1998/17**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**

**40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:

• **RÄHSE, Wilfried**

**D-40589 Düsseldorf (DE)**

• **KÜHNE, Norbert**  
**D-42781 Haan (DE)**

• **JUNG, Dieter**  
**D-40723 Hilden (DE)**

• **FUES, Johann-Friedrich**  
**D-41516 Grevenbroich (DE)**

• **SANDKÜHLER, Peter**  
**D-41812 Erkelenz (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 323 659**

**DE-A- 3 617 756**

**DE-A- 4 435 743**

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 8745 Derwent  
Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN  
87-318719 XP002018112 & JP 62 228 000 A (KAO  
CORP) , 6. Oktober 1987**

**EP 0 836 641 B1**

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Verbesserungen für die Angebotsform mehrkomponentiger fester grobkörnig schütt- und rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel. Betroffen sind dabei insbesondere die wenigstens weitgehend kugelförmig abgerundeten festen Mehrstoffgemische, die auch als Textilwaschmittel in Perlenform bekannt sind. Die Erfindung will Mittel dieser Art zugänglich machen, die - neben einer wenigstens weitgehend einheitlichen Kugel- beziehungsweise Perlenform - hohe Dichte mit guter Auflösbarkeit auch in kaltem Wasser verbinden, frei von Staub- und Feinanteilen sind und dabei eine vergrößerte Freiheit in der Wahl der im Mehrkomponentengemisch einzusetzenden Wert- und Hilfsstoffe ermöglichen.

**[0002]** Die zunehmende Schüttgewichtserhöhung marktüblicher Waschmittelgranulate wird hauptsächlich durch eine immer kompakter werdende Kornstruktur der Granulate erreicht, die allerdings - als negative Begleiterscheinung - mit einer zunehmenden Löseverzögerung verbunden ist. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechende Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-% und darüber, bezogen auf das Mehrkomponentengemisch, kann es bei der Auflösung in insbesondere kaltem Wasser zu unerwünschten und löseverzögernden Vergelungen kommen.

**[0003]** Die EP-B-0486 592 beschreibt granulare beziehungsweise extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l, die anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis zu etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein festes, rieselfähiges Vorgemisch, das ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel enthält, bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten und verrundet wird.

**[0004]** Die hergestellten Extrudate können nachträglich mit anderen Granulaten vermischt werden, wobei in einer vorteilhaften Ausführungsform der Anteil der Extrudate in den fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln mehr als 60 Gew.-% beträgt.

**[0005]** Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/15180 ist bekannt, daß die Lösegeschwindigkeit extrudierter Mittel dadurch verbessert werden kann, daß im Vorgemisch kurzkettige Alkylsulfate, insbesondere C<sub>8-16</sub>-Alkylsulfate eingesetzt werden, die auf eine bestimmte Art und Weise in das Vorgemisch eingebracht werden. Diese Maßnahme reicht jedoch nicht in allen Fällen aus, um die Lösegeschwindigkeiten des gesamten Mittels zu erhöhen.

**[0006]** Die deutsche Patentanmeldung der Anmelderin gemäß DE 195 19 139 schlägt zur Lösung des Konfliktes zwischen hohem Verdichtungsgrad des Wertstoffgemisches, insbesondere durch Extrusion, auf der einen Seite und der gleichwohl geforderten raschen, insbesondere vergelungsfreien Auflösbarkeit dieses Wertstoffgutes auch schon in der Frühphase eines Waschprozesses vor, granulare Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l, enthaltend eine extrudierte Komponente sowie anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% derart auszugestalten, daß mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten im einzusetzenden Mehrstoffgemisch vorgesehen sind, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist. Die extrudierte(n) Komponente(n) soll dabei in Mengen von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein, wobei gleichzeitig der Gehalt der extrudierten Komponente(n) an Tensiden (einschließlich Seifen) 0 bis weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige extrudierte Komponente, beträgt. Im Mehrstoffgemisch liegt mindestens eine nicht-extrudierte granulare und tensidhaltige Komponente in solchen Mengen vor, daß durch diese Komponente mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt wird, wobei weiterhin bevorzugt ist, nicht-extrudierte granulare und tensidhaltige Komponenten in den unterschiedlich hergestellten Stoffabmischungen in solchen Mengen vorzusehen, daß dadurch bis zu 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% - bezogen jeweils auf das gesamte Mehrstoffgemisch - an Tensiden bereitgestellt werden. Das Gewichtsverhältnis der tensidhaltigen extrudierten Komponente zur nicht-extrudierten tensidhaltigen granularen Komponente liegt vorzugsweise im Bereich von 6 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt im Bereich von 5 : 1 bis 3 : 1. Der Gegenstand der Offenbarung dieser älteren Anmeldung wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

**[0007]** Wenn auch durch eine solche Abmischung unterschiedlich hergestellter Mehrstoffkomponenten, von denen wenigstens eine mittels Extrusion hochverdichtet ist, zu einem besseren Kompromiß zwischen dem angestrebten hohen Schüttgewicht der Mehrkomponentenmischung und der gleichzeitig geforderten vergelungsfreien hinreichend raschen Löslichkeit führt, so werden gleichwohl eine Reihe neuer Probleme damit geschaffen. Die Idealvorstellung des einheitlichen Kornes, das jeweils die gesamten Komponenten des Mehrstoffgemisches enthält, wird verlassen. Es können damit Entmischungsvorgänge und dementsprechend Schwankungen in der Reproduzierbarkeit des angestrebten Wasch- und Reinigungsergebnisses auftreten. Der extrudierte Materialanteil ist nicht nur von hoher Dichte, die aufgetrockneten Extrudatkörner sind gleichzeitig vergleichsweise hart. Unter den Bedingungen von Transport, Lagerung und Einsatz kann der vergleichsweise weichere Granulatanteil damit mechanischen Kräften ausgesetzt sein, die anteilsweise zu seiner Verkleinerung und damit zur Bildung von Staub- und Feinanteilen durch Abrieb führen.

Aufgabe der Erfindung

**[0008]** Hier setzt die Konzeption der erfindungsgemäßen Lehre ein. Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, hochverdichtete Mehrkomponentengemische aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel und hier insbesondere aus dem Bereich der Textilwaschmittel zugänglich zu machen, die eine problemfreie Verwirklichung der alten Wunschvorstellung ermöglichen, alle Komponenten dieser bekanntlich hochkomplexen Mehrstoffgemische in jeweils nur einem Korn vereinigen zu können. Das neue kornförmige Gut soll dabei die sich in gewissem Sinne widersprechenden Stoffeigenschaften der hohen Verdichtung und damit entsprechend hoher Schüttgewichte einerseits, gleichzeitig aber guter Dispergierbarkeit und Löslichkeit - insbesondere auch schon während der Einspülphase mit dem in Haushaltswaschmaschinen üblicherweise kalten Leitungswasser - verbinden. Die erfindungsgemäße Konzeption ist allerdings nicht darauf eingeschränkt. Es soll auch die Möglichkeit geschaffen werden, kugelförmig abgerundete und hochverdichtete Mehrstoffgemische unterschiedlicher Zusammensetzung in derart gleichartiger äußerer Raumform der Kugel beziehungsweise Perle bei vergleichbaren Dichten anbieten zu können, daß praktisch beliebige Abmischungen der unterschiedlich zusammengesetzten Kugeltypen lagerstabil und entmischungsfrei dem Handel angeboten werden können.

**[0009]** Die erfindungsgemäße Aufgabenstellung geht aber darüber hinaus. Die neue Angebotsform der hochverdichteten Textilwaschmittel soll auch die Möglichkeit einer steuerbaren Verzögerung der Löslichkeit gewisser Anteile des Mehrstoffgemisches ermöglichen, um auf diese Weise - insbesondere unter gleichzeitiger Mitverwendung rasch löslicher Komponenten - ein mehrstufiges Wasch- und Reinigungsverfahren zu ermöglichen, wie es beispielsweise Gegenstand der deutschen Patentanmeldung der Anmelderin gemäß DE-A-44 38 850 ist. Die Offenbarung auch dieser älteren Anmeldung wird hiermit zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Beschrieben ist dort insbesondere eine Konditionierung der wäßrigen Flotte und/oder des zu reinigenden Gutes in der Frühphase des Waschprozesses durch Mitverwendung von auch in kaltem Wasser schnell löslichen Komplexbildnern für die mehrwertigen Kationen der Wasserhärte und entsprechende Abmischungen mit kaltlöslichen Tensidverbindungen.

**[0010]** Die Konzeption der im nachfolgenden beschriebenen technischen Lehre geht insbesondere von der Aufgabe aus, die in vielfacher Hinsicht hochsensiblen Stoffmischungen heute üblicher Textilwaschmittel in einer von Staub- und Feinanteilen freien einheitlichen Kugelform anbieten zu können, die die dargestellten Anforderungen in Summe erfüllt, gleichzeitig aber auch die Möglichkeit offenläßt weiter modifizierende Änderungen in den jeweiligen Rezepturen der Mehrstoffgemische zuzulassen, ohne grundsätzliche Änderungen in der gewünschten Anbietungsform des Mehrstoffgemisches vornehmen zu müssen. Die erfindungsgemäße Lehre will gleichzeitig den Zugang zur technischen Verwirklichung dieser Aufgabe so breit ausgestalten, daß auf Basis der beim jeweiligen Hersteller heute vorhandenen Technologie die technische Verwirklichung der Wunschvorstellung ohne substantielle apparative Änderungen möglich ist.

Gegenstand der Erfindung

**[0011]** Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein mehrkomponentiges schütt- und rieselfähiges Wasch- und Reinigungsmittel in grobkörnig abgerundeter Angebotsform, insbesondere ein Mehrkomponenten-Textilwaschmittel in Perlenform, das zusätzlich hohe Dichte mit guter Auflösbarkeit auch in kaltem Wasser verbindet und dabei vergrößerte Freiheit in der Wahl der Wert- und gegebenenfalls Hilfsstoffe ermöglicht. Die erfindungsgemäße Lehre ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß diese neue Angebotsform der Mehrkomponentengemische als abriebfestes, von Staub- und Feinanteilen freies Gut der nachfolgenden Kornstruktur ausgebildet ist:

- Jedes Korn enthält in seinem Inneren einen haftfest verdichteten Kern aus einem oder mehreren Wert- und/oder Hilfsstoffen, die in wäßriger Flotte löslich und/oder feinstdispergiert unlöslich sind - im nachfolgenden auch als "Kernmaterial" bezeichnet.
- Dieses Kernmaterial ist umhüllt von einer Abmischung gleicher und/oder weiterer Wert- und/oder Hilfsstoffe, deren Feststoffanteil eine individuelle Teilchengröße besitzt, die geringer als der Durchmesser des Kernmaterials ist - im nachfolgenden auch als "Hüllsubstanz" bezeichnet.
- Dabei sind diese Teilchen der Hüllsubstanz unter Mitverwendung eines auch schon im kalten Wasser löslichen und/oder dispergierbaren und bei Raumtemperatur festen Bindemittels miteinander und an die Außenfläche des Kernmaterials gebunden - in der Erfindungsbeschreibung wird dieses Bindemittel auch als "Binder" bezeichnet. Der Binder kann dabei organischen und/oder anorganischen Ursprungs sein.

**[0012]** Die erfindungsgemäße Lehre sieht dabei in der bevorzugten Ausführungsform vor, daß Komponenten, die eine Auflösung der verdichteten Kugeln in der wäßrigen Flotte behindern, und dabei insbesondere bei Wasserzutritt

gelbildende und/oder nur langsam lösliche Komponenten der Mehrstoffgemische zum wenigstens überwiegenden Anteil Bestandteil der Hüllsubstanz sind. Erfindungsgemäß werden diese Anteile mit jeweils vorbestimmbarer individueller Teilchengröße in die Hüllsubstanz eingebaut. Ihr Zusammenhalt wird hier durch den bei Raumtemperatur und den in der Praxis auftretenden mäßig erhöhten Temperaturen festen Binder gewährleistet. Bei Zutritt von Wasser löst sich der Binder auch schon bei den Temperaturen üblichen kalten Leitungswassers. Die in der Hüllsubstanz durch den Binder isoliert und getrennt voneinander vorliegenden langsam löslichen und gegebenenfalls vergelenden Feststoffteilchen dispergieren in der Flotte ohne zu koagulieren oder auf andere Weise den Einspülvorgang und/oder den Waschprozeß zu beeinträchtigen. Durch die im nachfolgenden geschilderten Zusatzmaßnahmen - beispielsweise Mitverwendung von Dispergier- und/oder Lösungshilfsmitteln - kann dieser Prozeß des Zerfalls der Hüllsubstanz in individualisierte Feinstteilchen nahezu beliebig gefördert werden.

**[0013]** Die Beschaffenheit und insbesondere die Löslichkeit des Kernmaterials, das als hochverdichtetes Gut und gewöhnlich in der jeweiligen Kugel in der Form nur eines Kornes - im nachfolgenden auch als "Trägerkorn" bezeichnet - vorliegt, werden so gewählt, daß Behinderungen der Auflösbarkeit und Dispergierung des Mehrkomponentengemisches ausgeschlossen sind.

**[0014]** Insbesondere in der Hüllsubstanz können nahezu beliebige feinteilige bis staubförmige Komponenten vorgelegt und verfestigt sein, die dann nach ihrer Freisetzung durch den Primärschritt der Auflösung des Binders die ihnen zukommende Teilaufgabe im Rahmen des Wasch- und Reinigungsprozesses erfüllen können. Es leuchtet sofort ein, daß als Bestandteile der Hüllsubstanz nicht nur ausgewählte Einzelkomponenten geeignet sind, zum Einsatz können hier insbesondere beliebig ausgewählte und zusammengestellte Mehrstoffcompounds kommen, die in der Angebotsform des bevorzugt kugelförmigen Trockengutes von benachbarten Partikeln getrennt und damit vor einer unerwünschten Interaktion geschützt sind. Solche feinteiligen Mehrstoffcompounds in der Hüllsubstanz können dabei so aufeinander abgestimmt sein, daß vorbestimmte technische Effekte bei und/oder nach ihrer Auflösung in der Waschflotte in optimierter Form ablaufen können.

**[0015]** Die Zusammenstellung des festen Kernmaterials - des Trägerkornes - ist ebenfalls im Rahmen der hier zur Verfügung stehenden Mehrkomponentengemische in einem vergleichsweise breiten Bereich variabel und wählbar. Beherrscht wird hier die Auswahl der Komponente(n) einerseits durch das Erfordernis einer hinreichenden Auflösbarkeit im Rahmen des Waschprozesses - ohne beispielsweise Schwierigkeiten durch Vergelungsbildung auszulösen - zum anderen durch übergeordnete Konzeptionen eines beispielsweise bezüglich des pH-Wertes der Waschflotte mehrstufigen Wasch- und Reinigungsprozesses. Das Trägerkorn kann aus einer bestimmt ausgewählten Komponente, insbesondere aber auch aus entsprechend ausgewählten und miteinander verdichteten Mehrkomponentengemischen bestehen. Nähere Angaben hierzu finden sich in den nachfolgenden Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre.

**[0016]** Die vorliegende Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform das Verfahren zur Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittel in der hier dargestellten bestimmten Raumform. In der breitesten Fassung ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man das Kernmaterials in Form eines vorgebildeten, haftfest verdichteten Trägerkorns mit dem feinteiligen Gut der Hüllsubstanz in Gegenwart des Binders in fließfähiger Zubereitungsform umhüllend agglomeriert beziehungsweise granuliert und den Binder verfestigt. Der Binder kann dabei insbesondere unter Mitverwendung eines Lösungs- und/oder Emulgierhilfsmittels - bevorzugt als wäßrige Lösung und/oder Emulsion - unter gleichzeitiger beziehungsweise nachfolgender Trocknung zum Einsatz kommen, bevorzugt ist es jedoch den Binder in Form einer Schmelze einzusetzen, auf das miteinander zu vereinigende Gut aufzutragen und durch anschließende Kühlung des beschichteten Gutes die Verfestigung des Mehrstoffgemisches sicherzustellen. Einzelheiten auch hierzu siehe in der nachfolgenden Erfindungsbeschreibung.

**[0017]** Das Trägermaterial beziehungsweise hochverdichtete Trägerkorn im Sinne der erfindungsgemäßen Definition ist in der Regel ein haftfest verdichtetes Agglomerat einer Vielzahl kleinerer Primärteilchen aus dem Bereich der Wert- und/oder Hilfsstoffe für das hier angesprochene Sachgebiet. Das Trägerkorn ist - wie schon sein Name sagt - die Grundlage für die Ausbildung der fertigen kugel- beziehungsweise perlenförmigen Angebotsform des von Staub- und Feinanteilen freien Wertstoffgemisches. Diese Anteile sind in vorbestimmbarer Weise durch Schalenagglomeration auf der Oberfläche des Trägerkorns gebunden. In der Auswahl der jeweiligen Technologie zur Herstellung des Trägerkorns liegt - neben der Auswahl und Bestimmung der das Trägerkorn bildenden einzelnen Komponenten - einer der Kernpunkte des erfindungsgemäßen Handelns. Einzelheiten dazu finden sich in der nachfolgenden Erfindungsbeschreibung. Hier sei nur kurz zusammengefaßt: Unter Anwendung hoher Verarbeitungsdrucke hergestellte Extrudate, die durch Abschlaggranulation der Extrudatstränge, durch nachfolgende Verrundung und üblicherweise hinreichende Auftrocknung gewonnen worden sind, können bevorzugte Trägermaterialien beziehungsweise Trägerkörner im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sein.

**[0018]** Die Definition des Trägerkornes im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre schränkt sich aber nicht auf diese Extrudate ein. In einer wichtigen Abwandlung können die Prinzipien des erfindungsgemäßen Handelns zur Überführung pulverförmiger und/oder feinkörniger Mehrkomponentengemische aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel in ein grobkörnig-abriebfestes, von Staub und Feinanteilen freies Gut mit insbesondere Perlenform eingesetzt werden. So können insbesondere die heute auf dem Markt befindlichen Angebotsformen handelsüblicher Textil-

Schwerwaschmittel mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l und insbesondere 700 g/l in die erfindungsgemäß definierte Kugel- beziehungsweise Perlenform umgewandelt werden. Dabei wird in einer nachfolgend ausführlich dargestellten Lehre ein hinreichender Anteil des pulverförmig feinkörnigen Mehrstoffgemisches zum haftfest verdichteten Trägerkorn umgewandelt, das dann im Sinne der erfindungsgemäßen Schalenagglomeration mit den restlichen Anteilen des pulverförmig feinteiligen Wertstoffgutes umhüllt wird. Letztlich fällt auch hier ein von Staub- und Feianteilen freies Gut in abgerundeter Kugel- beziehungsweise Perlenform mit vorbestimmbarer Größe und Dichte der einzelnen Kugeln an.

#### Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

**[0019]** Bevor auf die einzelnen Bestimmungselemente zum erfindungsgemäßen Handeln näher eingegangen wird, sei ihr konzeptioneller Zusammenhang zunächst nachfolgend dargestellt. Die Auswahl und Festlegung im konkreten Einzelfall zu wählender Kombinationen der Einzelelemente wird dann im Licht des allgemeinen Fachwissens zugänglich.

**[0020]** Im Kern will die Erfindung in einer ihrer wichtigen Ausführungsformen die Rückführung der Raumform einer mehrkomponentigen Wasch- und Reinigungsmittelzubereitung im Trockenzustand auf das 1-Korn. Dieses kornförmige Gut soll dabei alle oder praktisch alle Bestandteile für den Anwendungsfall beinhalten. Grundsätzlich soll damit das Prinzip verwirklicht werden, das beispielsweise in der zuvor zitierten EP-B-0486 592 geschildert ist. Insbesondere will auch die erfindungsgemäße Lehre als konkrete Kornform die kugelige oder zylindrisch abgerundete Anbietungsform solcher festen Mehrstoffgemische ermöglichen.

**[0021]** Abweichend von der gerade zitierten Druckschrift des Standes der Technik will die erfindungsgemäße Lehre jetzt aber eine Trennung der Wert- und/oder Hilfsstoffe innerhalb jeder einzelnen Kugel in eine Mehrzahl von im Trockenzustand getrennten Räumen vorsehen. Hierbei handelt es sich zunächst um den inneren Kern, das "Kernmaterial", und die diesen Kern umhüllend angeordnete "Hüllsubstanz". Die Hüllsubstanz kann dabei - unabhängig von der Anzahl ihrer Einzelbestandteile - einschalig oder auch mehrschalig ausgebildet sein. Die auf diese Weise entstehenden Vorratsräume für das im Trockenzustand zu lagernde Mehrstoffgut können in unmittelbarem Kontakt miteinander stehen, sie können aber auch durch Trennschichten von einander zusätzlich getrennt werden.

**[0022]** Die erfindungsgemäße Konzeption sieht weiterhin vor, die Schale(n) der Hüllsubstanz ihrerseits in eine Mehrzahl beliebig vieler kleiner Einzelräume zu unterteilen, in denen die vergleichsweise feinteiligen Wert- und/oder Hilfsstoffe der Hüllsubstanz-Schale(n) berührungsfrei und gleichwohl in dichter Packung gelagert sind. Erreicht wird das durch die erfindungsgemäße Konzeption, den in Wasser kalt löslichen Binder als zusätzliche Komponente in die Hüllsubstanz(en) einzubringen.

**[0023]** Der erfindungsgemäßen Binderkomponente kommt damit eine multifunktionelle Bedeutung zu. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier die folgenden Funktionen aufgezählt: Die Verfestigung der Hüllsubstanz auf dem Kernmaterial und gleichzeitig der feinteiligen Mehrstoffmischung von festen Wert- und/oder Hilfsstoffen; die Abtrennung der Einzelkomponenten aus der Hüllsubstanz gegeneinander und die Abtrennung der Hüllsubstanz insgesamt gegenüber dem Kernmaterial; die Freigabe der Hüllsubstanzen einschließlich der Oberfläche des Kernmaterials bei Zutritt schon von kaltem Wasser; die Verfestigung insbesondere der Kornaußenbereiche gegenüber Abrieb unter den üblichen Bedingungen von Transport, Lagerung, Anwendung und dergleichen; der Binder kann selber als Rezepturbestandteil der Gesamt Mischung ausgewählt werden; der Binder kann aber auch zusätzlich Träger für Löse- und/oder Dispergierhilfen zur erleichterten und gelfreien Auflösung der Einzelkomponenten und des Wertstoffgemisches in seiner Gesamtheit werden.

**[0024]** Im Ergebnis ermöglicht die erfindungsgemäße Lehre die Ausbildung nach Art und Größe vorbestimmbarer fester Mehrstoffgemische, die jeweils in einem Korn die Gesamtheit der Mehrstoffmischung enthalten. Hier liegen sie in vorausbestimmbarer Form getrennt voneinander vor, so daß eine unerwünschte Interaktion in diesem Stadium nicht stattfindet. Gleichzeitig ist die gesteuerte beziehungsweise steuerbare Freisetzung der mehrkomponentigen Wertstoffmischung in der wäßrigen Flotte möglich. Problemanteile dieser Wertstoffgemische können in dem Zustand einer vorausbestimmbaren Feinstdispergierung so gelagert und dem Wasch- und Reinigungsprozeß angeboten werden, daß unerwünschte Behinderungen hier ausscheiden. Das trockene Feststoffgut ist staubfrei und ebenfalls frei von Feianteilen. Eine mehrstufige Textilwäsche wird möglich. Schließlich schafft die Erfindung die Möglichkeit, das visuelle Erscheinungsbild des Trockenkornes - neben der ansprechenden Perlenform beispielsweise seinen Weißgrad oder seine Farbe - in vorausbestimmbarer Weise einzustellen; alle diese kontrolliert einstellbaren Effekte gehen dabei von der heute geforderten Konzeption aus, hochverdichtete Wertstoffzubereitungen, beispielsweise im Bereich von 500 bis 1.300 g/l, insbesondere 600 oder 700 bis 1.200 g/l, zur Verfügung zu stellen, die sich in der Auswahl und Zusammenstellung ihrer Wert- und Hilfsstoffe den jeweiligen Bedingungen des Wasch- und Reinigungsvorganges und/oder den sich stets wandelnden Vorstellungen zur Optimierung der im einzelnen eingesetzten Wertstoffe - zum Beispiel aus ökologischer Sicht - anpassen.

**[0025]** Im nachfolgenden wird zunächst vertieft auf die drei wesentlichen Bestimmungselemente für das erfindungsgemäße Handeln eingegangen: das Kernmaterial - auch als "Trägerkorn" bezeichnet -, die Hüllsubstanz beziehungs-

weise die als Hüllsubstanz zu verwendenden Komponenten und schließlich das Bindemittel/der Binder für die schalenförmige Umhüllung des Trägerkorns.

#### Kernmaterial/Trägerkorn und seine Herstellung

**[0026]** Dieser innere Kern des jeweils individuellen Kornes der erfindungsgemäßen Mehrstoffmischung kann seinerseits 1-komponentig oder mehrkomponentig ausgebildet sein. Da in der Regel ein substantieller Anteil - vorzugsweise der überwiegende Anteil - des Gesamtkornes durch das Trägerkorn gebildet wird, ist seine hinreichende Verdichtung ein mitbestimmendes Element. Für das Kernmaterial sind Schüttdichten von wenigstens 450 g/l und insbesondere von wenigstens 500 bis 600 g/l bevorzugt. Weitere bevorzugte Untergrenzen liegen hier bei 650 oder 700 g/l. Gerade die Möglichkeit, dieses Trägerkorn auch 1-komponentig, zum Beispiel durch wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze wie Soda, Alkalisilikat, Alkalisalze von Polycarbonsäuren, wie Trinatriumcitrat, und dergleichen zu bilden, eröffnet hier den Weg zu hohen Schüttdichten in diesem inneren Kugelkern. Obere Grenzwerte können oberhalb 1.000 g/l, beispielsweise bei 1.300 bis 1.500 g/l oder auch noch darüber liegen. Gleichwohl ist die vorausbestimmbare Wasserlöslichkeit dieses Kernmaterials einstellbar abzusichern.

**[0027]** Das Kernmaterial macht wenigstens 15 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise jedoch wenigstens 1/3 und insbesondere wenigstens 35 bis 40 Gew.-% der Gesamtmischung aus. In den wichtigsten Ausführungsformen liegt die gewichtsmäßige Menge des Kernmaterials bei wenigstens 50 Gew.-% der Gesamtabmischung, wobei besondere Bedeutung dem Bereich von etwa 55 bis 80 oder 90 Gew.-% zukommen kann - Gew.-% auch hier wie zuvor bezogen auf das gesamte Mehrstoffgemisch.

**[0028]** Das Kernmaterial ist 1-komponentig oder mehrkomponentig ausgebildet und wird dabei zum wenigstens substantiellen Anteil durch wasserlösliche und/oder feindispers in Wasser unlösliche anorganische und/oder organische Komponenten üblicher Wasch- und Reinigungsmittel gebildet. Lediglich beispielhaft seien hier aus dem Bereich der Textilwaschmittel entsprechende Builder und/oder Cobuilder, Alkalisierungsmittel, temperaturstabile Bleichmittel auf Wasserstoffperoxidbasis, wie Perboratverbindungen, genannt. Weitere Beispiele sind wenigstens weitgehend vergelungsfrei lösliche Tensidverbindungen, insbesondere entsprechende Aniontenside und/oder Niontenside, aber auch eine Mehrzahl weiterer üblicher Kleinkomponenten aus Textilwaschmitteln, die bedenkenlos den Belastungen eines hinreichenden Verdichtungsschrittes, beispielsweise durch Extrusion, ausgesetzt werden können. Grundsätzlich kann das Trägerkorn im erfindungsgemäßen Sinne aus der Gruppe von Wertstoffen aufgebaut sein, die in der eingangs erwähnten deutschen Patentanmeldung DE 195 19 139 als Bestandteile für die Extrusion vorgesehen sind und dort mit nicht extrudierten granularen weiteren Bestandteilen der Wasch- und Reinigungsmittelgemische abgemischt werden. Die Einzelkomponenten sollen dabei in wäßriger Phase löslich und/oder feindispers unlöslich sein. Nachfolgend wird noch eine summarische Zusammenstellung hier geeigneter Komponenten gegeben, zunächst sei lediglich beispielhaft - damit aber für das Fachwissen exemplarisch - eine Reihe geeigneter Komponenten für den Aufbau des Kernmaterials/Trägerkorns aufgezählt:

**[0029]** Anorganische lösliche oder feindispers unlösliche Waschmittelbestandteile wie Builder-Hauptkomponenten - beispielsweise Zeolith-Verbindungen vom Typ Zeolith A, X und/oder P, Alkalisierungsmittel wie Soda und Wasserglas, hinreichend stabile Trägersalze für Wasserstoffperoxid, zum Beispiel Natriumperboratsalze, aber auch anorganische Salze als Hilfskomponenten, zum Beispiel Natriumsulfat. Geeignete organische Komponenten können hinreichend lösliche Aniontenside zum Beispiel vom Typ Alkylbenzolsulfonat oder auch vergleichsweise kürzerkettige (zum Beispiel C<sub>12-14</sub>-)Alkylsulfatsalze sein. Niontensidverbindungen in beschränkten Mengen, die insbesondere Fettalkoholreste mit Oligo-EO-Resten verbinden, sind ebenfalls geeignete Mischungskomponenten für das Kernmaterial. Verbindungen dieser Art sind in der Regel bei Raumtemperatur fließfähige Komponenten, die dementsprechend nur in beschränkten Mengen in das feste Kernmaterial eingemischt werden. Auch Seife als weitere Tensidverbindung ist ein geeigneter Bestandteil für den Aufbau des Kernmaterials.

**[0030]** Andere organische Mischungskomponenten des Trägerkorns sind beispielsweise Cobuilderkomponenten, die in Abmischung mit der Hauptbuilderkomponente das Buildersystem ausbilden. Typische Beispiele hierfür sind Verbindungen von der Art des Trinatriumcitrats und/oder polymere Polycarboxylate, wie Natriumsalze der Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, ihrer Copolymeren und/oder ihrer Copolymeren mit Maleinsäure.

**[0031]** Weitere Bestandteile des Kernmaterials können gut wasserlösliche und/oder löslichkeitsvermittelnde organische Komponenten mit Binderfunktion wie Polyethylenglykol und/oder dessen Derivate sein, denen ihrerseits Mehrfunktionalität bei der Herstellung der hochverdichteten Zubereitungsformen des Kernmaterials und seiner Wiederauflösung in der wäßrigen Flotte zukommen kann. Die Mitverwendung von solchen Komponenten mit Binderfunktion auch schon bei der Herstellung des verdichteten Trägerkornes ist Bestandteil einer nachfolgend noch im einzelnen geschilderten bestimmten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre. Zur speziellen Definition hier geeigneter Mischkomponenten mit Binderfunktion wird auf das nachfolgende Unterkapitel zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Bindern im Zusammenhang mit der Anbindung der Hüllsubstanz an das Trägerkorn verwiesen. Aber auch Kleinkomponenten, deren Mitverwendung unter den vergleichsweise scharfen Bedingungen der Verdichtung des Trägermate-

rials unbedenklich ist, können Bestandteil des Kernmaterials/Trägerkorns sein. Lediglich beispielhaft seien hier die bekannten Aufheller aus dem Bereich der Textilwaschmittel benannt.

**[0032]** In einer wichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre ist die folgende Abwandlung vorgesehen: Bestandteil oder sogar auch alleiniger Bildner des Trägerkorns können ausgewählte Wertstoffe etwa von der Art der Waschmittelenzyme beziehungsweise ihre heute üblichen Zubereitungsformen sein, die die Waschmittelenzyme in Abmischung mit Trägersubstanzen eingeschlossen in Hüllsubstanzen enthalten. In Anpassung an die jeweiligen Bedingungen der Herstellung des Trägerkorns können dabei auch Abmischungen mit weiteren der bisher benannten Komponenten für das Trägermaterial in Betracht kommen, insoweit kann auf das allgemeine Fachwissen verwiesen werden. Die hier betroffene besondere Ausgestaltung bringt unter anderem den folgenden wichtigen Vorteil: Für die Lagerung und die Handhabung von Waschmittelzubereitungen ist bekanntlich der sichere Verschluß gegebenenfalls mitverwendeter Wertstoffe auf enzymatischer Basis eine wichtige Grundforderung, um unerwünschte Reaktionen im Direktkontakt auszuschließen. Der Einbau von enzymatischen Wertstoffen in den inneren Kern des kugelförmigen Mehrschichtgutes verstärkt einerseits hier die entsprechenden Sicherheitsaspekte, zum anderen wird durch die Angleichung der Außenhülle der in Abmischung vorliegenden Kugeln - Hüllsubstanz/Binder im Sinne der erfindungsgemäßen Definition - die Homogenisierung des kugelförmigen Gutes und die Wahrung des homogen Mischzustandes substantiell erleichtert. Aufgrund der dem Fachmann bekannten Besonderheiten enzymatischer Zubereitungen kann es erfindungsgemäß allerdings zweckmäßig sein, solche Enzymzusätze zum Trägermaterial nur in einem Anteil der individuellen Mehrkomponentenkörner vorzusehen, dabei die entsprechenden Fertiggörner bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften derart aneinander anzugleichen, daß die homogene Einmischung der enzymhaltigen Bestandteile in das enzymfreie Korngut sichergestellt ist. Die hier anhand der Waschmittelenzyme dargestellte mögliche Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lehre hat verständlicherweise allgemeine Gültigkeit. In analoger Form können ausgewählte andere Komponenten, isoliert vom unmittelbaren Kontakt mit anderen Wertstoffkomponenten des Waschmittelgemisches, in das Gesamtwaschmittel eingebaut werden, ohne daß es zu unerwünschten Entmischungserscheinungen und/oder zu einer unerwünschten Beeinträchtigung des ästhetischen Gesamtbildes kommt.

**[0033]** Die Herstellung des kornförmig ausgebildeten Kernmaterials/Trägerkorn kann in jeder beliebigen der Fachwelt hier bekannten Weise erfolgen. Besonders geeignet sind für Mehrstoffgemische im Trägerkorn übliche Verdichtungsverfahren bei gleichzeitiger und/oder nachfolgender Formgebung zum individuellen Trägerkorn. Insoweit kann auf das allgemeine Fachwissen verwiesen werden. Lediglich beispielhaft seien hier Verfahren benannt, wie die Naßgranulation insbesondere unter zusätzlicher Einführung von verdichtender mechanischer Energie, die Schmelzagglomeration, die Sprühagglomeration in insbesondere rotierender Wirbelschicht, die Walzenkompaktierung und/oder andere Kompaktierungsverfahren. Zur einschlägigen Literatur sei beispielsweise verwiesen auf das Handbuch W. Pietsch "SIZE ENLARGEMENT BY AGGLOMERATION", John Wiley & Sons, New York/Salle + Sauerländer, Frankfurt a. Main, 1991 sowie die darin zitierte einschlägige Literatur.

**[0034]** Besondere Bedeutung hat für die Herstellung des verdichteten mehrkomponentigen Trägerkorns im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre die Wertstoffverarbeitung mittels Extrusion und verwandter Verfahren, beispielsweise der Verarbeitung in der Pelletpresse, jeweils verbunden mit nachfolgender Zerkleinerung der Extrudatstränge, zum Beispiel mittels Abschlaggranulation und gewünschtenfalls Verrundung der noch verformbaren Granulate. Diese heute auch gerade für Textilwaschmittelformulierung in der Praxis weltweit eingeführte Technologie ist in der eingangs zitierten EP-A-0486 592 und zugehörigen Druckschriften ausführlich beschrieben. Geeignete Extrudatkörner weisen beispielsweise Schüttdichten im Bereich von 600 bis 1.100 g/l und insbesondere Dichten im Bereich von 750 bis 1.000 g/l auf. Unter Berücksichtigung der erfindungsgemäßen Lehre, die Zusammensetzung dieser durch Extrusion oder vergleichbare Verfahren gewonnenen hochdichten Agglomerate hinreichend vergelungsfrei und wasserlöslich auszubilden, ist hier ein optimaler Zugang zur Gewinnung des Kernmaterials in der Ausbildung des Trägerkorns gegeben.

**[0035]** In einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Handelns wird das Trägerkorn ohne Einsatz einer Extrusion auf dem nachfolgend geschilderten Weg der verdichtenden Naßgranulation hergestellt. Auch hier gelingt es, feinteiligeres Gut in vorbestimmbare Weise zum erfindungsgemäß individualisierten Trägerkorn aufzubauen. Dabei kann durch eine Mehrzahl von Arbeitsparametern einerseits die hinreichende Verdichtung und räumliche Ausformung zum Trägerkorn, andererseits aber auch die im praktischen Einsatz dann geforderte Wiederauflösung in der wäßrigen Flotte sichergestellt werden.

**[0036]** Die heute marktüblichen schütt- und rieselfähigen Zubereitungen von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Textilwaschmittel, zeichnen sich zwar - gegenüber den früher üblichen Leichtpulvern - durch erhöhte Schüttdichten aus, sie besitzen jedoch in aller Regel keine einheitliche Teilchengröße, sondern erfassen den weiten Bereich von Teilchen < 0,1 mm bis zu größeren Anteilen, beispielsweise > 1,6 mm. Bei der weitaus überwiegenden Zahl marktgängiger Produkte liegt die individuelle Teilchengröße dieser pulverförmigen Agglomerate beziehungsweise Granulate überwiegend bei Werten < 0,8 mm und insbesondere < 0,5 mm bis 0,6 mm. Der Grobanteil mit individueller Teilchengröße oberhalb 0,8 mm und insbesondere größer 1 mm liegt beispielsweise im Bereich von 10 bis 20 Gew.-% des Gesamtgutes oder bei noch niedrigeren Werten.

**[0037]** Von diesen Angebotsformen beziehungsweise der damit verbundenen Technologie der Herstellung heute

üblicher verdichteter fester rieselfähiger Waschmittelgranulate ausgehend, sieht die erfindungsgemäße Lehre in der hier betroffenen Ausführungsform vor, als Trägerkorn die Granulat- beziehungsweise Agglomeratanteile mit individuellen Teilchengrößen gleich/größer 0,6 mm und insbesondere gleich/größer 0,8 mm einzusetzen. Durch einfache Siebung eines primär anfallenden eher pulverförmigen Gutes können diese Grobanteile von der Restmenge des Trockenstoffes abgetrennt werden. Dieser abgetrennte Grobanteil kann dann in der hier betroffenen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre die Funktion des Trägerkorns übernehmen.

**[0038]** Wie angegeben ist in der Regel die Menge dieser Grobanteile in den konventionell hergestellten festen Wertstoffzubereitungen der hier betroffenen Art zu gering. Die erfindungsgemäße Lehre sieht dementsprechend in einer Abwandlung vor, in einer Vorstufe den grobkörnigen Anteil - individuelle Teilchengrößen gleich/größer 0,5 mm, vorzugsweise gleich/größer 0,6 mm und insbesondere gleich/größer 0,8 mm - auf solche Werte anzuheben, die eine Verarbeitung des Gesamtmaterials dann im erfindungsgemäßen Sinne der schalenförmigen Umhüllung des grobkörnigen Trägerkorns mit der Hüllsubstanz unter Mitverwendung des Binders ermöglichen. Bevorzugt werden dementsprechend in einer solchen Vorstufe die als Trägerkorn geeigneten individuellen Kornanteile auf Mengen von wenigstens 40 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise auf Mengen von wenigstens 50 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf das zu verarbeitende gesamte Mehrkomponentengemisch - angehoben.

**[0039]** Für die Verwirklichung dieses Ansatzes hat sich insbesondere das im nachfolgenden geschilderte Verfahren der verdichtenden Naßagglomeration unter zusätzlichem Eintrag von verdichtender mechanischer Energie als geeignet erwiesen. Hierbei wird allerdings in einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform darauf geachtet, die Ausbildung von Scherkräften während des verdichtenden Agglomerationsschrittes so gering wie möglich zu halten. Auf diese Weise können unerwünschte Einflüsse in Richtung auf später störende Löseverzögerungen des Trägerkorns ausgeschaltet werden.

**[0040]** In einer weiteren Ausgestaltung dieser Vorbehandlung verwendet die Erfindung schon in dieser Stufe des Aufbaus des Trägerkornes solche Komponenten mit, denen - nach Auftrocknung des Trägerkornes - Binderfunktion zum Strukturzusammenhalt des aus einer Vielzahl kleinerer Teilchen zusammengesetzten Trägerkornes zukommt. Geeignete Binder sind hier insbesondere ebenfalls auch schon in kaltem Wasser lösliche anorganische und/oder organische Komponenten, die in einer bevorzugten Ausführungsform bei der Auftrocknung zur Filmbildung befähigt sind. Insbesondere handelt es sich damit auch schon in dieser Stufe des Aufbaus des Trägerkornes um Binder der Art, wie sie im nachfolgenden im Zusammenhang mit dem Auftrag und der Anbindung der Hüllsubstanz(en) an das vorgebildete Trägerkorn geschildert sind. Insoweit kann auf diese nachfolgenden Angaben zu geeigneten Bindern auch für den hier betroffenen vorgängigen Aufbau des Trägerkorns verwiesen werden.

**[0041]** Die hier zuletzt geschilderte Ausführungsform in der Ausbildung eines erfindungsgemäßen Trägerkornes schafft damit durch eine Merkmalskombination die hinreichend haftfeste Verdichtung des Trägermaterials/Trägerkornes: Einerseits werden die Elemente der Naßagglomeration, vorzugsweise unter zusätzlichem Eintrag mechanischer Energie, zur weitergehenden Verdichtung des Agglomerates aus Feinkornanteilen eingesetzt. Zum anderen wird zusätzlich die Verfestigung dieses Trägerkornes in seiner Gesamtstruktur durch die Mitverwendung von ausgewählten Bindern mit Klebstoffcharakter erhöht. Für den Trockenzustand des Trägerkornes beziehungsweise des darauf aufgebauten mehrschichtigen Wertstoffgemisches im Sinne der Erfindung ist damit die volle Funktionsfähigkeit gesichert. Gleichzeitig ist aber auch sichergestellt, daß bei der Auflösung des kornförmigen Gutes in der wäßrigen Flotte der angestrebte hinreichend rasche Zerfall des kugel- beziehungsweise perlenförmigen Agglomerates nicht nur die Ablösung der Hüllsubstanzen vom Trägerkorn durch Auflösung des insbesondere Kaltwasser-löslichen Binders begünstigt, in der hier geschilderten Ausführungsform tritt eine entsprechende Zerfall-Hilfe auch bezüglich der Konstitution des aus einer Vielzahl kleinerer Anteile zusammengeklebten Trägerkornes auf. Es leuchtet ein, daß sich auf diese Weise zusätzliche Freiheiten in der Ausgestaltung auch gerade des Trägerkornes eröffnen. So läßt sich - ausgehend von einem handelsüblichen feinkörnigen Waschmittelpulver beziehungsweise -granulat mit einem Granulatkornanteil > 0,8 mm von etwa 15 bis 20 Gew.-% - durch Naßgranulation beispielsweise in einem Lödigemischer mit Zerkacker unter Eintrag einer begrenzten Menge an wäßriger Binderlösung und anschließender Trocknung des in der Korngröße vergrößerten Materials als Primärprodukt ein Granulat mit deutlich angehobenem Gehalt an kornförmigen Gut mit Teilchengrößen oberhalb 0,8 mm einstellen. Hier kann - in Abhängigkeit von der eingesetzten Bindermenge - der entsprechend gröbkörnige Gutanteil auf Werte zwischen 50 und 75 Gew.-% des Gesamtgutes ansteigen. Wird jetzt dieser Anteil als abgetrenntes Trockengut als Trägerkorn für die Anbindung der feineren Restanteile des mehrkomponentigen Ausgangsmaterials eingesetzt, dann wird damit die Überführung des Gesamtgutes in die erfindungsgemäß angestrebte räumliche Form der vergleichsweise großen Kugel beziehungsweise Perle ermöglicht, ohne daß damit nicht akzeptable Änderungen für den Einsatz des räumlich verformten Mehrstoffgemisches im praktischen Waschprozeß verbunden sein müßten.

#### Die Hüllsubstanz und die Art ihrer Aufbringung

**[0042]** Die Hüllsubstanz kann unmittelbar haftfest auf dem Trägerkorn angebunden werden. Es ist aber auch möglich

eine oder mehrere Trennschichten zwischen dem Trägerkorn und der Hüllsubstanz vorzusehen. Dieser zuletzt genannte Fall wird allerdings nur dann Bedeutung haben, wenn über die Auswahl und Beschaffenheit der Komponenten der Hüllsubstanz besondere Effekte beim praktischen Einsatz ausgelöst werden sollen, die eine Verzögerung in der Auflösung des Trägerkorns wünschenswert machen. Lediglich beispielhaft sei hier die Mehrstufen-Textilwäsche mit zeitlicher Steuerung der einleitenden Arbeitsstufe(n) erwähnt.

**[0043]** Trennschichten der hier betroffenen Art kann aber auch eine ganz andere praktische Bedeutung zukommen: Bei geeigneter Auswahl des Trennschichtmaterials kann dieses die Auflösung des Trägerkornes in der wäßrigen Flotte begünstigen beziehungsweise beschleunigen. Gültig kann das insbesondere für solche Trägermaterialien sein, die nicht frei sind von gelbildenden Tensidverbindungen und bei der Herstellung des Trägermaterials eine lösungsbehindernde vergelte Tensidschicht wenigstens in der Außenhülle des Trägerkorns ausgebildet haben.

**[0044]** In der Regel wird allerdings der unmittelbare Auftrag der Hüllsubstanz auf das Trägerkorn vorgesehen sein. Die Hüllsubstanz kann dabei, wie bereits angegeben, einschichtig oder auch mehrschichtig aufgetragen werden. Auch hier ist in der Regel der technisch anspruchslosere Auftrag der einschichtigen Hüllsubstanz die bevorzugte Ausführungsform.

**[0045]** Die auf das Trägerkorn aufgetragene Hüllsubstanz besteht ihrerseits aus den im Vergleich zum Trägerkorn in der Regel feinteiligeren festen Wert- und gegebenenfalls Hilfsstoffen, den damit gegebenenfalls abzumischenden fließfähigen Wert- und/oder Hilfsstoffen sowie dem als Agglomerationshilfe eingesetzten, in kaltem Wasser löslichen und bei Raumtemperatur festen Binder. Diese letzte Komponente wird in einer gesonderten Abhandlung nachfolgend im einzelnen beschrieben, so daß zunächst hier nur auf die Wert- und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Hüllsubstanz eingegangen wird, die mittels des Binders auf dem Trägerkorn schalenförmig verfestigt werden.

**[0046]** Als Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz können insbesondere eine oder mehrere der nachfolgenden Vertreter vorliegen: Staub- und/oder Feinanteile beziehungsweise zur Feinteiligkeit zerkleinerte Anteile des Kernmaterials; langsam lösliche und/oder vergelende Komponenten in Form ausgewählter 1-Stoffe und/oder in Form vorgebildeter Mehrstoffcompounds; übliche Bestandteile, insbesondere auch Kleinbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, soweit sie den Arbeitsbedingungen der Verdichtung des Kernmaterials nicht ausgesetzt werden sollen; gegebenenfalls auch in kaltem Wasser schnell lösliche Komponenten zur raschen Konditionierung der Waschflotte und/oder des zu reinigenden Gutes in einer Frühphase des Waschvorganges; Reaktivkomponenten zur nachfolgenden Abreaktion mit weiteren Reaktivbestandteilen des Mehrstoffgemisches, die in der Lagerung im Feststoffgut von den korrespondierenden Reaktivbestandteilen mit hinreichender Sicherheit getrennt gelagert werden sollen. Die hier dargestellten unterschiedlichsten Gruppen für die Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz werden im nachfolgenden beispielhaft erläutert. Unter Berücksichtigung des allgemeinen Fachwissens ergeben sich daraus weiterführende Lehren für den Aufbau der erfindungsgemäßen Wertstoffgemische.

**[0047]** In einer ersten Ausführungsform werden die Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz durch das Wertstoffgemisch entsprechend dem Kernmaterial oder wenigstens durch wesentliche Anteile der Kernmaterialwertstoffe gebildet. Die Hüllsubstanz unterscheidet sich vom Kernmaterial durch die Größe der miteinander zu vergleichenden Feststoffteilchen. Diese Ausführungsform kann wie zuvor beschrieben beispielsweise dann Bedeutung bekommen, wenn an sich bekannte Abmischungen von Wasch- und Reinigungsmitteln in die erfindungsgemäße Raumform der Kugel beziehungsweise Perle oder ähnlich geformter Raumkörper überführt werden soll. Textilwaschmittelgemische werden heute noch immer weitaus überwiegend in Form schutt- und rieselfähiger Pulver beziehungsweise Teilagglomerate angeboten, die ein sehr breites Kornspektrum der Einzelteilchen umfassen. Textilwaschmittelgemische dieser Art enthalten insbesondere häufig substantielle Mengen an Staubanteilen, die im praktischen Gebrauch zu unerwünschter Belästigung führen können. Die gleichzeitig vorliegenden Feinanteile fördern - beispielsweise unter Bedingungen erhöhter Luftfeuchtigkeit - den unerwünschten Verklumpungsprozeß des trockenen Wertstoffgemisches, der beispielsweise die Portionierung von Haushaltswaschmitteln bei längerem Gebrauch einer Waschmittelpackung behindern oder erschweren kann. Die erfindungsgemäß vorgesehene Anbietersform der insbesondere kugelförmigen Mehrstoffabmischungen mit fester und vorzugsweise nicht klebriger Außenfläche bei gleichzeitiger Wahl des individuellen Kugeldurchmessers im Millimeterbereich schließt Behinderungen der geschilderten Art aus.

**[0048]** In der hier besprochenen Ausführungsform kann also beispielsweise eine in an sich bekannter Weise agglomerierte und insbesondere wenigstens teilverdichtete Abmischung entsprechender Wasch- und Reinigungsmittel mit breitem Kornspektrum der Einzelteilchen einer nach Teilchengrößen fraktionierenden Auftrennung zugeführt werden. Die als Kernmaterial geeignete Teilchengröße wird dann im erfindungsgemäßen Sinne mit den Staub- und Feinanteilen des gleichen Produktes aufgearbeitet. Eventuell angefallene gröbere Anteile können zu Staub- und Feinanteilen zerkleinert und dann in dieser Form in das Produkt zurückgeführt werden. Die Verdichtung des Mehrstoffgemisches kann dabei in beliebiger Form unter Einsatz von Verfahrenstypen erfolgen, die zuvor für die erfindungsgemäße Herstellung des Kernmaterials/Trägerkorns aufgezählt worden sind.

**[0049]** Die erfindungsgemäße Lehre sieht in der nächsten Ausführungsform die Verwendung von Problembestandteilen, zum Beispiel von nur langsam löslichen und/oder vergelenden Komponenten und/oder Mehrstoffcompounds als Feststoffanteil der Hüllsubstanz vor. Lediglich beispielhaft seien hier benannt tensidische Wertstoffe von der Art

der Fettalkoholsulfate mit insbesondere geradkettigen FA-Resten, beispielsweise des Bereiches C<sub>14-18</sub>. Die erfindungsgemäße Lehre sieht hier vor, über die getrennte Lagerung dieser Problemanteile in der Hüllsubstanz und die erfindungsgemäß mögliche Auswahl und Vorbestimmung der individuellen Teilchengröße dieser Problembestandteile die hinreichend feindisperse Verteilung dieser Anteile in der wäßrigen Flotte selbst dann sicherzustellen, wenn keine

5 zusätzlichen Maßnahmen der Lösungsvermittlung beziehungsweise Vergelungseinschränkung getroffen werden. In wichtigen Ausführungsformen kann hier aber auch vorgesehen sein, diese Problemkomponenten unter Mithilfe von beispielsweise Lösungsvermittlern - etwa von der Art Fettalkohol-Oligoethoxylate - zu Mehrstoffcompounds aufzuarbeiten und diese dann feindispers getrennt voneinander und getrennt von weiteren Bestandteilen in die Hüllsubstanz einzubauen und hier zu lagern. Es leuchtet ein, daß hier substantielle Hilfe zur Dispergierung und Auflösung solcher

10 Problembestandteile durch die erfindungsgemäße Lehre gegeben werden kann.

**[0050]** Eine nächste Gruppe möglicher Mischungsbestandteile der Hüllsubstanz sind weitere übliche Bestandteile, insbesondere auch Kleinbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, die den Arbeitsbedingungen der Verdichtung des Kernmaterials nicht ausgesetzt werden sollen. Komponenten dieser Art fallen häufig in Form feinsten Feststoffprodukte an. Ihre Einarbeitung in die Hüllsubstanz beseitigt sonst eventuell auftretende Probleme. Auf eine Besonderheit in diesem Zusammenhang sei schon hier eingegangen: Entsprechende insbesondere staubförmige oder sehr feinteilige Bestandteile des mehrkomponentigen Wertstoffgemisches können der fließfähigen Zubereitung des Binders zugesetzt und darin gelöst, dispergiert und/oder emulgiert werden und in dieser Form in die Hüllsubstanz eingetragen werden.

15

**[0051]** Ein weiteres Beispiel für mögliche Mischungskomponenten der Hüllsubstanz ist dann gegeben, wenn das Wasch- und Reinigungsverfahren mehrstufig durchgeführt werden soll. Ein solches Beispiel liegt etwa vor, wenn die Textilwäsche in einer zeitlich vorzubestimmenden Anfangsphase beispielsweise unter anderen pH-Werten der Waschflotte durchgeführt werden soll als der nachfolgende Hauptwaschgang. So kann es wünschenswert sein, der Hauptwäsche unter vergleichsweise stärker alkalischen Bedingungen eine Vorwaschstufe unter schwächer alkalischen Bedingungen oder gar im Neutralbereich oder schwach sauren Bereich vorzuschalten. Durch geeignete Wahl entsprechender Wertstoffe zur Regulierung des pH-Wertes in der Hüllsubstanz, gegebenenfalls in Kombination mit einer Lösungsverzögerung des Kernmaterials, ist die breite Variation des hier angesprochenen Arbeitsparameters möglich. Weitere Beispiele für diese stufenweise Ausgestaltung liegen in einer vorgängigen Konditionierung der Waschflotte und/oder des zu reinigenden Textilgutes durch Mitverwendung von besonders rasch wirksamen Bindern für die Wasserhärte, die Freisetzung von besonders stark netzenden und entlüftenden Tensidanteilen in der Frühphase des

20 Waschprozesses und dergleichen. Auch hier erschließt die erfindungsgemäße Lehre unter Berücksichtigung des allgemeinen Fachwissens die technisch besonders einfache Möglichkeit zur Verwirklichung dieser Varianten.

**[0052]** Abschließend sei ein weiteres Beispiel für die getrennte Lagerung von Einzelkomponenten in der Hüllsubstanz gegeben: Wichtig kann eine räumliche Trennung von ausgewählten Wertstoffbestandteilen auch im festen Mehrstoffgemisch dann sein, wenn potentielle Reaktivkomponenten in der Abmischung gemeinsam zum Einsatz kommen sollen, ihre Abreaktion aber erst in der wäßrigen Phase stattfinden soll. Ein typisches Beispiel hierfür ist der Einsatz von Bleichkomponenten auf der Basis von Wasserstoffperoxid enthaltenden Salzen, etwa von der Art entsprechender Perboratverbindungen und/oder Percarbonatverbindungen einerseits, sowie die gleichzeitige Mitverwendung von sogenannten Bleichaktivatoren auf Basis von Komponenten, die in der Waschflotte unter Zutritt von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Persäuren bilden. Die erfindungsgemäße Lehre sieht optimierte Möglichkeiten zum gleichzeitigen Einbau dieser Reaktivkomponenten unter Ausschluß einer vorzeitigen Abreaktion im Feststoffgut vor.

30

**[0053]** Der Mengenanteil der Hüllsubstanz beträgt üblicherweise wenigstens 5 bis 10 Gew.-% und bevorzugt wenigstens 12 bis 15 Gew.-%, insbesondere wenigstens 20 bis 25 Gew.-% - Gew.-% bezogen auf das gesamte Mehrstoffgemisch. Wenn die Hüllsubstanz durchaus auch mehr als die Hälfte der Gesamtmischung ausmachen kann, so kann in wichtigen Ausführungsformen gleichwohl davon ausgegangen werden, daß die Hüllsubstanz maximal etwa 50 Gew.-% des Mehrstoffgemisches bildet. In konkreten Ausführungsformen haben sich beispielsweise entsprechende Mengenbereiche der Hüllsubstanz von etwa 20 bis 45 Gew.-% und insbesondere von etwa 25 bis 35 Gew.-% als sehr vorteilhaft erwiesen - Gew.-% wie zuvor definiert.

35

**[0054]** Wie schon zuvor angegeben werden die Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz mit mittleren Teilchengrößen - bestimmt als Siebzahlen - eingesetzt, die kleiner sind als die mittlere Teilchengröße beziehungsweise die individuelle Teilchengröße des Kernmaterials/Trägerkorns. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß bei dem Prozeß der Beschichtung des Kernmaterials die Ausbildung der Hüllsubstanz im Sinne einer Schalenagglomeration um den Trägerkern herum stattfindet. Geeignete mittlere Teilchengrößen (Siebzahlen) für die Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz sind - in Abstimmung mit den Teilchengrößen des zum Einsatz kommenden Trägerkorns - insbesondere die nachfolgenden Werte: vorzugsweise < als 0,8 mm, bevorzugt < als 0,6 mm und insbesondere < als 0,5 mm. Eine Beschränkung der Teilchengröße nach unten für diese Feststoffteilchen der Hüllsubstanz scheidet in der Regel aus. Selbst feinste Staubanteile können Bestandteil der Hüllsubstanz sein und/oder mittels des fließfähigen Binders in die Hüllsubstanz eingetragen werden. Hier wird der für die erfindungsgemäße Angebotsform des Mehrkomponentengemisches in Kugelbeziehungsweise Perlenform charakteristische Parameter der Freiheit von Staub- und Feinanteilen verständlich. So

40

45

50

55

wohl die Feinanteile - beispielsweise die in üblichen Waschpulvern auch heutiger Angebotsform noch in großen Prozentsätzen vorliegenden Feinanteile etwa des Bereichs von 0,1 bis 0,4 mm individueller Korngröße als auch die Staubanteile mit einer individuellen Teilchengröße unter 0,1 mm können praktisch vollständig als Bestandteile der Hüllsubstanz auf die erfindungsgemäß mehrlagig aufgebaute Kugel beziehungsweise Perle gebunden werden. Die Beschaffenheit des dazu eingesetzten und im nachfolgenden diskutierten Binders ermöglicht im praktischen Einsatz die rasche Ablösung aller dieser Anteile in die wäßrige Flotte.

**[0055]** Erfindungsgemäß ist es insbesondere auch vorgesehen, in die Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz bei Raumtemperatur fließfähige Wertstoffanteile aufzunehmen. Beispielhaft seien hier benannt entsprechende flüssige Niotensidverbindungen aber auch Hilfsstoffe ganz anderer Art. Ein Beispiel sind hier Silikonöle, die bekanntlich als Schaumbremse oder Bestandteil der Schaumbremse in Textilwaschmittelabmischungen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß kann es dabei bevorzugt sein, einer vorzeitigen Spreitung solcher fließfähigen Hilfsstoffe durch ihre Zubereitung und Einarbeitung in Form ausgewählter Mehrstoffcompounds vorzubeugen. Auf diese Weise kann etwa einer unerwünschten Lösungsverzögerung der ohnehin langsam löslichen und/oder unter Vergelung löslichen Aniontenside entgegengewirkt werden.

**[0056]** Die festen und gegebenenfalls darin aufgenommenen fließfähigen Wert- und/oder Hilfsstoffe aus der Hüllsubstanz sind in der fertigen Zubereitungsform des kugelförmigen Granulats in inniger Abmischung mit dem bei Raumtemperatur festen Binder und insbesondere von diesem zum wenigstens überwiegenden Teil umhüllt miteinander verbunden. Dabei ist diese Bindung der Hüllsubstanzpartikel aneinander bevorzugt so hinreichend stabil ausgestaltet, daß ein nennenswerter Abrieb von Feingut unter den Bedingungen von Transport, Lagerung und Anwendung des körnigen Gutes ausscheidet. Auf der anderen Seite kann es bevorzugt sein, die Menge des auf die Feststoffpartikel der Hüllsubstanz aufzutragenden Binders so einzuschränken, daß wenigstens anteilig in dieser äußeren Schale doch auch noch eine mikroporöse Gutstruktur erhalten bleibt, die eine rasche Penetration der wäßrigen Phase in die Hüllsubstanz fördert. Diese in bestimmten Ausführungsformen bevorzugte Ausgestaltung der Hüllsubstanz ist allerdings nicht zwingend.

**[0057]** Der Auftrag der feinteiligen Hüllsubstanzkomponenten auf die Oberfläche des Trägerkernes und ihre Anbindung daran sowie miteinander unter Mitverwendung der im nachfolgenden geschilderten Bindersubstanz(en) erfolgt zweckmäßigerweise in der Form, daß die feinteiligen Komponenten der Hüllsubstanz unter Mitverwendung einer fließfähigen Binder-Phase durch Granulation beziehungsweise Agglomeration auf das Trägerkorn aufgebracht und dort verfestigt werden. Geeignet ist hier insbesondere die Durchführung dieses Verfahrensschrittes im Sinne einer Schmelz-agglomeration beziehungsweise Schmelzgranulation, wobei der auf höhere Temperaturen aufgeheizte und erschmolzene Binder als fließfähige Phase eingesetzt wird. Einzelheiten hierzu werden im nachfolgenden noch angegeben. Das Auftragsverfahren der Hüllsubstanz ist allerdings nicht auf diese Schmelzagglomeration beziehungsweise -granulation eingeschränkt, auch andere Naß-Verfahren sind geeignet. Die Hüllsubstanz kann beispielsweise unter Mitverwendung einer Binderphase ausgebildet werden, in der wäßrige Zubereitungen - Lösungen und/oder Emulsionen - des Binders zum Einsatz kommen. Hier schließt sich dann in der Regel ein nachfolgender Trocknungsschritt an die Ausbildung der Hüllschicht an. Einzelheiten dazu vergleiche im nachfolgenden.

#### Der bei der Ausbildung der Hüllsubstanz eingesetzte Binder

**[0058]** Bereits eingangs sind zwei wichtige Anforderungen an den Binder definiert worden: Der Binder soll eine bei Raumtemperatur feste Komponente, gleichzeitig aber möglichst auch schon in kaltem Wasser löslich und/oder dispergierbar sein. Weiterhin gilt:

**[0059]** Als Binder können bestimmte ausgewählte anorganische oder organische Komponenten oder auch Mehrkomponentengemische eingesetzt werden, die der polyfunktionellen und eingangs geschilderten Bedeutung dieser Komponente gerecht werden. Besonders geeignet sind in diesem Zusammenhang organische Komponenten mit Erweichungs- und/oder Schmelzpunkten im Bereich von wenigstens 35 - 40 °C, z.B. nicht unterhalb 45°C und vorzugsweise von wenigstens 50 bis 60°C, wobei eine weitere bevorzugte untere Grenze für die Erweichungs- und/oder Schmelzpunkte der Bindersubstanz bei wenigstens 75°C liegt.

**[0060]** Als organische Bindemittel können insbesondere filmbildende organische Komponenten besonders geeignet sein, die als solche oder auch in Abmischung mit Hilfsstoffen, wie Dispergiermitteln und/oder Lösungsvermittlern, zum Einsatz kommen können. Den als Binder eingesetzten Komponenten kann im Rahmen üblicher Wasch- und Reinigungsmittelgemische eine Eigenfunktion - beispielsweise als Alkalisierungsmittel, als Cobuilder, als Lösungs- und Dispergierhilfsmittel oder auch als Tensidkomponente - zukommen, es sind aber auch Komponenten im erfindungsgemäßen Sinn als Binder geeignet, die keine üblichen Bestandteile von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln sind. Eine anorganische Binderkomponente mit Eigenfunktion im Wasch- und Reinigungsmittelgemisch ist beispielsweise wasserlösliches Wasserglas, als organischer Binder, dem keine normale Funktion in Wasch- und Reinigungsmitteln zukommt, eignen sich beispielsweise Zucker oder zuckerähnliche Komponenten.

**[0061]** Eine besonders geeignete Klasse von organischen und dabei bevorzugt filmbildenden Bindem bzw. Binder-

komponenten sind wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Oligomer- und/oder Polymerverbindungen synthetischen, halbsynthetischen und/oder natürlichen Ursprungs. Die einschlägige Literatur hat sich insbesondere mit wasserlöslichen Oligomer- und/oder Polymerverbindungen aus der jüngeren Vergangenheit unter Bezugnahme auf die US-amerikanische Patentliteratur ausführlich auseinandergesetzt. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die in Buchform erschienene Veröffentlichung Y. Meltzer "WATER-SOLUBLE POLYMERS" Developments Since 1978, NOYES DATA CORPORATION, New Jersey, USA (1981). Verwiesen wird hier insbesondere auf die Zusammenfassung in dem Kapitel Market Survey a.a.O., Seiten 5 bis 15. Zum Zwecke der Offenbarung seien hier die wichtigsten Stoffklassen wasserlöslicher Polymerverbindungen zusammengefaßt, die grundsätzlich auch im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung als Binderkomponente - unter Berücksichtigung allgemeinen Fachwissens - zum Einsatz kommen können:

Acrylamidpolymere; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymere und -Copolymere mit weiteren insbesondere freie Carboxygruppen enthaltenden Komponenten, wie Maleinsäure; Ethylenoxidpolymere beziehungsweise Polyethylen-glykole und deren Umsetzungsprodukte; Polymerverbindungen auf Basis von Kohlenhydratverbindungen von der Art des Guar Gum sowie Heteropolysaccharide von der Art des Gum Arabic oder des Gum Tragacanth; Galacto-mannan Polymere von der Art des Locust Bean Gum; wasserlösliche Cellulosederivate zum Beispiel von der Art der Alkylcel-lulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Carboxymethylcellulosen und dergleichen; Polyethylenimine; Polyvinylalkohol und wasserlösliche Vinylalkohol-Copolymere; Polyvinylpyrrolidon sowie Stärke und wasserlösliche Stärkederivate. Der hier definierte Begriff der Polymerverbindungen schließt in allen Fällen entsprechende Oligomerverbindungen vergleichs-weise niedrigeren Molgewichtes ein, soweit diese Komponenten die im Rahmen der Erfindungsoffenbarung geschil-dernten Anforderungen an den Binder und seine Eigenschaften erfüllen. Auch insoweit kann auf das allgemeine Fach-wissen verwiesen werden.

**[0062]** Besonders geeignete Kaltwasser-lösliche und gleichwohl bei Raumtemperatur feste Binderkomponenten können im Bereich der als Cobuilder bekannten (Meth)acrylsäure-Polymerverbindungen beziehungsweise -Copoly-merverbindungen mit beispielsweise Maleinsäure gegeben sein. Ein anderes besonders geeignetes Gebiet für die Auswahl von Binder beziehungsweise Binderkomponenten im erfindungsgemäßen Sinne sind Poly-EO-Komponenten und entsprechende Derivate mit reaktiven und gegebenenfalls auch oleophilen Molekülbestandteilen, soweit die Ge-samtstruktur des Poly- beziehungsweise Oligo-EO-Derivates die zuvor definierten Grundbedingungen für den Binder erfüllt.

**[0063]** Als Klebeflüssigkeit eignen sich grundsätzlich Schmelzen, Emulsionen bzw. Dispersionen sowie Lösungen, insbesondere wäßrige Lösungen und/oder Emulsionen der Bindersubstanzen und hier insbesondere entsprechender organischer Oligomer- beziehungsweise Polymerverbindungen und/oder deren Abmischungen mit weiteren Kompo-nenten, wobei hier haftfeste Filme ausbildenden Komponenten und Stoffgemischen besondere Bedeutung zukommt.

**[0064]** Erfindungsgemäß besonders geeignete Binder- bzw. Binderkomponenten sind Oligo- und/oder Poly-EO-Ver-bindungen, die insbesondere als Schmelzbinder mit hoher Kaltwasserlöslichkeit auch im festen Zustand eingesetzt werden können. Geeignet sind hier insbe-sondere 2 Klassen dieser Poly-EO-basierten Bindertypen, die auch in Ab-mischung miteinander eingesetzt werden können: Polyethylenoxide mit mittleren Molekulargewichten von wenigstens 1500 bis 20 000, vorzugsweise entsprechende Poly-EO-Verbindungen des Bereichs von wenigstens etwa 2500 bis 10 000 und insbesondere des entsprechenden Molekulargewichtsbereichs von 3000 bis 8000. Polyethylenoxide dieser Art schmelzen im zuvor genannten Temperaturbereich, bilden bei Abkühlung haftfeste Filme und sind gleichwohl auch im Festzustand gut und rasch kaltwasserlöslich.

**[0065]** Die 2. für den Einsatz als Binder besonders geeignete Wertstoffklasse leitet sich von den Oligo- bzw. Poly-EO-Verbindungen der zuvor genannten Art ab. Hier ist jetzt jedoch in an sich bekannter Weise eine Endgruppenmo-difikation insbesondere eine Veretherung und/oder Veresterung mit oleophilen Resten an wenigstens einem Ende der Poly-EO-Kette vorgesehen. Poly-EO-Derivate dieser Art zeichnen sich bekanntlich durch verstärkte Dispergier- und/oder Emulgierwirkung aus. Damit kann nochmals zusätzlich Einfluß auf die Kaltwasserlöslichkeit der Bindersubstanz genommen werden. In an sich bekannter Weise kann durch geeigneten Molekülaufbau - insbesondere hinreichend lange Poly-EO-Ketten - auch die hier betroffene Stoffklasse in ihren Substanzparametern, insbesondere im Schmelz-punkt, so eingestellt werden, daß sie den erfindungsgemäßen Anforderungen entsprechen. Bekannte Beispiele sind hier etwa Polyethoxylate von Fettalkoholen oder von Alkylphenolen mit Poly-EO-Resten aus im Mittel 20 bis 100, insbesondere 20 bis 80 EO-Einheiten im Molekül. Durch Abmischungen ausgewählter Vertreter in ihren Endgruppen nicht modifizierter Poly-EO-Verbindungen und endgruppenmodifizierter EO-Derivate der hier angesprochenen Art las-sen sich optimierte Kombinationen der vielgestaltigen Stoffparameter der Binderkomponente einstellen.

**[0066]** In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann über eine Steuerung der Kaltwasserlöslichkeit bzw. - di-spergierbarkeit des Binders Einfluß auf den Lösemechanismus des erfindungsgemäßen festen kugelförmigen Mehr-komponentengemisches genommen werden. So können beispielsweise im Prinzip sehr gut wasserlösliche Oligo-EO-Derivate - etwa von der Art der Fettalkoholethoxylate mit 30 oder 40 EO-Einheiten im Molekül - dadurch in ihrem Löseverhalten modifiziert werden, daß sie in Abmischung mit stärker hydrophoben Komponenten - beispielsweise Fettalkoholen oder tensidischen Verbindungen - eingesetzt werden. Unter Wahrung des fachmännischen Wissens ist

auch hier die Einstellung der Kaltlöslichkeit und des Festzustandes bei Raumtemperatur oder nur schwach erhöhten Temperaturen sicherzustellen. Gleichwohl wird über die Mitverwendung der oleophilen Mischungskomponente eine Steuerung der Kaltwasserlöslichkeit und damit der Wasserlöslichkeit insgesamt möglich, so daß hier eine weitere Möglichkeit der gezielten Beeinflussung des Mehrkomponentenproduktes in seiner Gesamtheit möglich ist.

**[0067]** Besondere Bedeutung kann Bindern zukommen, die von ihrer Molekülstruktur her gesehen in den Bereich der Wert- und Hilfsstoffe für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln fallen. Eine gegebenenfalls verbleibende geringfügige Klebrigkeit der aufgetrockneten Binderkomponente im Bereich der Raumtemperatur kann durch an sich bekanntes Abpudern in einfacher Weise aufgefangen werden. In Betracht kommen da beispielsweise Binder auf Basis von Oligo- beziehungsweise Poly-EO-Verbindungen und/oder entsprechenden PO-Verbindungen. Grundsätzlich gilt hier wie in den anderen benannten Bereichen geeigneter Stoffklassen, daß individuelle ausgewählte Komponenten als solche oder Abmischungen von 2 oder mehr Wert- und/oder Hilfsstoffen als Binder im erfindungsgemäßen Sinne eingesetzt werden können, soweit der Einzelstoff oder das Stoffgemisch die dargestellten Anforderungen erfüllen. Geeignet sind also beispielsweise auch Stoffmischungen, die aus bei Raumtemperatur festen und bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten zusammengesetzt sind, in der eingesetzten Abmischung dann aber bei Raumtemperatur fest sind und erst bei den hinreichend angehobenen Temperaturen verschmelzen.

**[0068]** Wie schon zuvor erwähnt, kann der fließfähige Binder seinerseits auch Träger für feinstteilig feste und/oder gelöste Wert- und/oder Hilfsstoffe sein, die zusammen mit dem Träger in das Mehrkomponentengut eingebracht werden. Auf eine Besonderheit sei in diesem Zusammenhang hier ausdrücklich verwiesen: Der fließfähigen Zubereitung des Binders können als Zusatzstoffe insbesondere auch gelöste und/oder dispergierte Hilfsstoffe zur Beeinflussung der visuellen Erscheinungsform des Fertiggutes zugesetzt und in dieser Form in die Hüllsubstanz eingetragen werden. Beispiele hierfür sind etwa Farbstoffe, Pigmente, Aufheller und dergleichen. Hier erschließt sich die technisch einfach zu verwirklichende Möglichkeit, den kugelförmigen trockenen Mehrkomponentengemischen ein besonders attraktives Aussehen zu verleihen.

**[0069]** Hier erschließt sich auch die folgende Modifikation: Sollen beispielsweise lösliche und/oder feinstteilig unlösliche Farbstoffe beziehungsweise Pigmente zur farblichen Ausrüstung der Außenhülle der Mehrstoffkugeln zum Einsatz kommen, so kann eine entsprechende letzte Auftragshülle des Kaltwasser-löslichen Binders diese Ausrüstung der Kugelaußenfläche sicherstellen. Auf diese Weise gelingt es, gegebenenfalls stark ausgeprägte visuelle Effekte mit einem Mindestzusatz an optisch wahrnehmbarem Hilfsstoff sicherzustellen. Für den praktischen Einsatz der Waschmittelgemische liegt hier eine wichtige Modifikation gegenüber bisher üblichen Waschmittelzubereitungen mit breitem Kornspektrum und feiner Teilchengröße vor.

**[0070]** In diesem Zusammenhang sei auf einen weiteren Parameter zur ästhetischen Erscheinungsform und potentiellen Akzeptanz des Mehrstoffgemisches eingegangen, der durch den erfindungsgemäß vorgesehenen Schalen Aufbau unter Einsatz des unter Lagerbedingungen festen Binders weitgehend frei variiert werden kann: Es ist bekannt, daß eine Reihe von Inhaltsstoffen handelsüblicher Wasch- und Reinigungsmittel und insbesondere übliche Textilwaschmittelabmischungen mit unerwünschten Geruchsnoten belastet sind. Diesem Parameter kommt überproportionale Bedeutung bei der Lagerung des Mehrstoffgemisches in fest verschlossenen Packungen zu. Wird die Packung nach einer längeren Lagerungsdauer erstmalig oder wieder geöffnet, so können sich unerwünschte Geruchsnoten in überproportionaler Weise bemerkbar machen und zu einer substantiellen Störung des ästhetischen Erscheinungsbildes führen. Es ist dementsprechend bekannt und üblich, Duft- beziehungsweise Geruchsstoffe den fertigen Mehrkomponentengemischen zuzusetzen, um gegebenenfalls vorliegende unerwünschte Geruchsnoten zu verdecken. Durch die erfindungsgemäße Lehre der individuellen Verkapselung letztlich aller Bestandteile des Mehrstoffgemisches mit dem bei Raumtemperatur und unter üblichen Lagerbedingungen festen Binder kann auch hier eine wenigstens substantielle Minderung dieser Problematik erreicht werden. Unabhängig davon schließt die Lehre der Erfindung die Mitverwendung von Duft- beziehungsweise Geruchsstoffen allerdings ein. Aus dem vorher gesagten wird aber verständlich, daß sich hier ein weiterer wichtiger Vorteil aus der erfindungsgemäßen Struktur des Mehrkomponentengemisches ableitet, dem für die praktische Akzeptanz mitentscheidende Bedeutung zukommen kann.

**[0071]** Im erfindungsgemäß aufgebauten Trockengut ist die jeweilige Menge des einzusetzenden Binders unter anderem durch das Mischungsverhältnis von Kernmaterial und Hüllsubstanz mitbestimmt. Gleichwohl reichen in aller Regel begrenzte Mengen an Bindersubstanz aus, die Schalenagglomeration der Hüllsubstanzen auf dem Trägerkorn sicherzustellen. Dementsprechend liegen die Bindergehalte in den erfindungsgemäßen trockenen Wertstoffzubereitungen üblicherweise höchstens bei 15 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise bei nicht mehr als 10 Gew.-% - Gew.-% jeweils berechnet als Festsubstanz und bezogen auf die Summe von Kernmaterial und Hüllsubstanz. In besonders wichtigen Ausführungsformen sind nochmals deutlich geringere Gehalte an Binder im Trockengut vorgesehen. Die Mengen dieser Substanz überschreiten hier im allgemeinen nicht Werte von 5 bis 6 oder 7 Gew.-%. Sie können zum Beispiel im Bereich von etwa 0,5 bis 4 Gew.-% liegen - Gew.-% wie zuvor definiert. Es hat sich gezeigt, daß bei der Umhüllung vorgebildeter Träger auf Basis von Extrudatkörnern mit der Hüllsubstanz in Gewichtsverhältnissen von etwa 2/3 Trägerkorn auf 11/3 Hüllsubstanz die Schalenagglomeration mit einer Binderschmelze schon mit Mengen des Binders im Bereich von etwa 1 bis 3 Gew.-% zu verwirklichen ist. Die entsprechenden kugelförmigen Festprodukte

zeichnen sich durch vollkommene Staubfreiheit bei einheitlicher Kugelform mit hoher Abriebfestigkeit und gleichwohl ausgezeichnete Einspülbarkeit und Löslichkeit in der kalten oder nur mäßig erwärmten Waschflotte aus. Weiterführende Angaben hierzu finden sich in der nachfolgenden Beschreibung der bevorzugten Herstellungsverfahren für das zur Kugelform umgewandelte mehrkomponentige Wertstoffgut im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre.

#### Die erfindungsgemäßen grobkörnigen und insbesondere perlenförmig ausaeildeten festen Mehrstoffgemische

**[0072]** Die erfindungsgemäße Lehre schafft die Möglichkeit, Angebotsformen der hier betroffenen Wertstoffgemische zur Verfügung zu stellen, die in der Verwirklichung aller angestrebten Eigenschaften bisher nur schwierig oder mit Einschränkungen zugänglich sind: Die trockenen Mehrstoffgemische liegen in Form von abgerundeten groben Körnern, insbesondere in Kugel- beziehungsweise Perlenform mit praktisch frei wählbarer individueller Korngröße vor. Die Kugeln als solche, aber auch ihre Abmischungen, kennzeichnen sich durch hohe Schüttdichten bei guter Festigkeit des kugelförmigen Materials gegenüber den Beanspruchungen bei Transport, Anwendung und dergleichen. Gleichzeitig verbunden ist damit aber die angestrebte gute und insbesondere rasche Löslichkeit und/oder Einspülbarkeit schon bei Zutritt der noch kalten wäßrigen Flotte. Die Dispergierung von Problemkomponenten, beispielsweise vergelenden Anteilen, in der Waschflotte ist steuerbar einstellbar. Die erfindungsgemäße Lehre ermöglicht die Vereinigung aller Waschmittelkomponenten in im wesentlichen frei bestimmbarcn Mischungsverhältnissen jeweils in nur einem Korn, ebenso ist es aber möglich, unterschiedlich zusammengesetzte kugelförmige Agglomerate derart aufeinander abzustimmen, daß unerwünschte Entmischungen bei Lagerung und Transport nicht auftreten. Durch geeigneten Schalen Aufbau wenigstens eines Anteiles des insgesamt vorliegenden grobkörnigen Gutes ist die Verwirklichung des stufenweise ablaufenden Waschvorganges einfach zu verwirklichen. Das grobkörnige feste Mehrkomponentengemisch ist in vorbestimmbarem Ausmass frei von Staub- und Feinanteilen und damit steuerbar frei von Wertstoffanteilen des Bereichs < 0,5 mm und insbesondere des Bereichs < 0,4 bis 0,2 mm und darunter.

**[0073]** Die trockenen grobkörnigen Wertstoffgemische können aus Kugeln mit einer sehr kleinen Variationsbreite der individuellen Kugelgröße zusammengesetzt sein, auf der anderen Seite ist es möglich gezielt Kugeln unterschiedlicher individueller Durchmesser abzumischen, ohne daß damit für die praktische Lagerung, Transport und Anwendung Entmischungsvorgänge zu befürchten sind.

**[0074]** Individuelle Kugeldurchmesser im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre liegen bevorzugt bei Werten von wenigstens 0,5 mm und insbesondere bei Werten von wenigstens 0,6 oder 0,7 mm. Besonders bevorzugt sind grobe Kugeln mit Durchmessern der Einzelkugel von wenigstens 0,8 bis 1 mm. Obergrenzen für die Kugelgröße können praktisch frei gewählt werden und liegen beispielsweise im Bereich von einigen Millimetern, insbesondere bis etwa 5 mm. Weiterhin bevorzugte Obergrenzen liegen bei 3 bis 4 mm und insbesondere bei Werten von etwa 2 mm. Besonders geeignete Bereiche für die Kugel- beziehungsweise Perlenform im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind die folgenden: 0,5 bis 5 mm, bevorzugt 0,8 bis 3 mm und insbesondere 1 bis 2 mm.

**[0075]** Die Rieselfähigkeit des kugelförmigen Gutes ist für praktisch beliebig lange Zeiträume der Lagerung und auch unter solchen Bedingungen gewährleistet, unter denen feinkörnige beziehungsweise pulverförmige Wertstoffgemische der hier betroffenen Art zu Verbackungen beziehungsweise Verklebungen führen. Belästigungen durch pulverförmige Anteile sind ausgeschlossen. Die Ästhetik der Kugelaußenfläche - beispielsweise nach Farbe oder geschlossener Hüllenstruktur - ist frei einstellbar. Gleichzeitig besteht praktische Freiheit in der Wahl beziehungsweise Variation der Auswahl und Zusammensetzung der Komponenten des Mehrstoffgemisches.

#### Die Herstellung der erfindungsgemäß agglomerierten beziehungsweise granulierten mehrschichtigen Zubereitungen in Kugelform

**[0076]** Die zum Auftrag der Hüllsubstanz auf das Trägerkorn einzusetzende Technologie fällt in den Bereich der Schalenagglomeration beziehungsweise Schalenaggregation.

**[0077]** Generalisierend sind die geeigneten Herstellungsverfahren dadurch gekennzeichnet, daß man das Kernmaterial in Form eines vorgebildeten Trägerkorns mit dem feinteiligen Gut der Hüllsubstanz in Gegenwart des Binders in fließfähiger Zubereitungsform umhüllend agglomeriert beziehungsweise granuliert und den Binder verfestigt. Die im Prinzip möglichen und die erfindungsgemäß bevorzugten Wege zur Herstellung des Kernmaterials/Trägerkorns sind zuvor im zugehörigen Unterkapitel bereits dargestellt. Auf diese Angaben wird hier verwiesen. Als fließfähige Binderphase sind einerseits insbesondere wäßrige Zubereitungen der Bindersubstanzen geeignet, wobei hier insbesondere Lösungen und/oder Emulsionen in Betracht kommen, besonders bevorzugt ist aber der Einsatz des Binders als fließfähige Schmelze.

**[0078]** In an sich bekannter Weise können die beiden hier angesprochenen Verfahrenstypen in der Form durchgeführt werden, daß die fließfähige Zubereitung des Binders in das zu agglomerierende beziehungsweise zu granulierende Gut versprüht wird, wobei gleichzeitig Kernmaterial und die feinteiligen Feststoffpartikel der Hüllsubstanz der Agglomerationszone zugegeben und hier vorzugsweise hinreichend bewegt werden. Das Coaten der Trägerkörner

läßt sich dabei in an sich bekannter Weise in Verrundern, in anderen Mischvorrichtungen aber auch in der Wirbelschicht durchführen. So wird beispielsweise das Kernmaterial in einem Mischer mit der klebrigen Fließphase des Binders besprüht. Die im Vergleich zum Kernmaterial feineren Teilchen kleben an der Oberfläche des Kernmaterials, das rollend bewegt wird, fest und bilden dort die gewünschte Schalenumhüllung. Weitere geeignete Vorrichtungen sind Verrunder

(Spheronizer), Dragierbimen, Drehtrommeln und die bereits genannten Wirbelschichtapparaturen.

**[0079]** Wird mit wäßrigen Zubereitungen des Binders gearbeitet, schließt sich in der Regel an diesen Umhüllungsschritt eine Trocknungsstufe an. Der Einsatz von Schmelzen des Binders beziehungsweise Bindergemisches kann auf diese zusätzliche Arbeitsstufe verzichten.

**[0080]** Zum Versprühen der fließfähigen Binderzubereitung wird in einer bevorzugten Ausführungsform die Mitverwendung eines Treibgases unter Einsatz von Mehrstoffdüsen vorgesehen. Dabei kann in einer besonderen Ausführungsform wie folgt gearbeitet werden: Zusätzlich zu der insbesondere mit einem Treibgas eingetragenen Binderschmelze wird eine weitere Heißgasphase - in der Regel heiße Luft - in das zu agglomerierende Gut eingeblasen. Möglich wird damit die kurzfristige Einstellung und Optimierung des Mikroklimas im Bereich der Feststoffoberflächen und damit die Optimierung des Auftrags und der Spreitung der Binderschmelze auf den miteinander in Haftkontakt zu bringenden Oberflächen. Diese Beschichtung des Trägerkorns mit einem versprühten fließfähigen Binder, insbesondere einer entsprechenden Binderschmelze, kann dabei 1-stufig oder auch mehrstufig durchgeführt werden. Geeignet ist hier beispielsweise eine stufenweise Behandlung in aufeinanderfolgenden Roto-Coatern.

**[0081]** Die Temperaturführung insbesondere im Feststoffgut im Rahmen einer Schmelzagglomeration wird weitgehend durch die Temperatursensitivität der miteinander in Kontakt zu bringenden Wertstoffe beziehungsweise Wertstoffanteile bestimmt. Im allgemeinen wird die Temperatur des Feststoffgutes maximal im Bereich bis 45 oder 60°C und damit höchstens im Bereich der Schmelztemperatur des Binders gehalten. Unter Berücksichtigung der hohen Sensibilität wenigstens ausgewählter Bestandteile des Feststoffgutes ist es jedoch in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung vorgesehen, das feste Einsatzgut etwa bei Raumtemperatur oder nur schwach erhöhten Temperaturen zu halten und mittels der Einstellung des Mikroklimas über eine eingeblasene Heißgasphase den Auftrag und die Spreitung des Binders auf den Feststoffflächen sicherzustellen, ohne dabei zu einer substantiellen Anhebung der Guttemperatur zu kommen.

**[0082]** Im nachfolgenden werden allgemeine Angaben zu Wertstoffen und Wertstoffgemischen zusammengefaßt, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im Trägermaterial und/oder in der Hüllsubstanz zum Einsatz kommen können.

**[0083]** Der Gehalt der Mittel an Tensiden einschließlich der Seifen beträgt insgesamt vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 18 bis 30 Gew.-%.

**[0084]** Als Tenside kommen dabei - insbesondere auch im Trägerkorn - sowohl Aniontenside als auch gemeinsam anionische und nichtionische Tenside in Betracht.

**[0085]** Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Weiterhin geeignet sind auch die Ester von  $\mu$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie deren Disalze. So kommen auch sulfurierte Fettsäureglycerinester in Betracht. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit  $\mu$ -ständiger und/ oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der  $\alpha$ -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

**[0086]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere 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 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-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 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkylsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (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.

**[0087]** Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

**[0088]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-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.

**[0089]** Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-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)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0090]** Bevorzugte Aniontenside sind jedoch Alkylbenzolsulfonate und/oder sowohl geradkettige als auch verzweigte Alkylsulfate.

**[0091]** Zusätzlich zu den anionischen Tensiden kommen auch Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0092]** Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

**[0093]** 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 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 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 eingengte 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.

**[0094]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> 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.

**[0095]** 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.

**[0096]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0097]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[\text{Z}]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

**[0098]** Wie schon zuvor dargestellt erfaßt die Erfindung die Ausführungsform, daß die Zusammensetzung des Trägermaterials einerseits und die der Hüllsubstanz(en) identisch oder praktisch gleich sind und sich dabei lediglich durch die Teilchengrößen der im jeweiligen Materialanteil vorliegenden Feststoffteilchen unterscheiden. In wichtigen und bevorzugten Ausführungsformen liegen allerdings durchaus Unterschiede in der Zusammensetzung der Wertstoffe beziehungsweise der Wertstoffgemische - einerseits im Trägerkorn, andererseits in der Hüllsubstanz - vor. Hier gilt dann beispielsweise das Folgende:

**[0099]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die kornförmigen Mittel ein Trägerkorn auf Extrudatbasis, wobei der Anteil der extrudierten Komponente(n) 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt. Es ist dabei weiterhin bevorzugt, daß diese extrudierte Komponente Tenside enthält, wobei der Gehalt der extrudierten Komponente an Tensiden nicht mehr als 14 Gew.-% und vorzugsweise 6 bis 13 Gew.-%, bezogen auf die extrudierte Komponente, beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel tensidhaltige extrudierte Träger-Komponenten in den Mengen, daß dadurch 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt werden.

**[0100]** Die extrudierten Komponenten können dabei nach jedem der bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist dabei jedoch ein Verfahren gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 486 592 oder der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/09111. Die Größe der bevorzugten, nahezu kugelförmigen Träger-Extrudate liegt vorteilhafterweise zwischen 0,8 und 2 mm.

**[0101]** Die Hüllsubstanz(en) enthält (enthalten) Aniontenside oder anionische und nichtionische Tenside vorzugsweise in Mengen von 30 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Insbesondere kann es bevorzugt sein, daß die Hüllsubstanz Aniontenside enthält, aber frei von nichtionischen Tensiden ist. Vorteilhafterweise werden als Aniontenside Alkylbenzolsulfonate und/oder geradkettige und/oder verzweigte Alkylsulfate eingesetzt. Die nicht-extrudierten granularen und tensidhaltigen Komponenten sind dabei vorzugsweise in den Mengen in den Mitteln enthalten, daß durch sie 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt werden.

**[0102]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden tensidhaltige extrudierte Träger-Komponenten und tensidhaltige nicht-extrudierte Hüllsubstanzen eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis tensidhaltige extrudierte Komponente : nicht-extrudierter tensidhaltiger Komponente 6:1 bis 2:1 und insbesondere 5:1 bis 3:1 beträgt.

**[0103]** Die nicht-extrudierten Komponenten, insbesondere die tensidhaltigen Komponenten, können nach jedem der heute bekannten Verfahren, beispielsweise mittels Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung, Sprühneutralisation oder Granulierung hergestellt worden sein. Insbesondere sind hierbei aniontensidhaltige Komponenten bevorzugt, die durch Sprühneutralisation gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 25 968 oder durch Granulierung und ggf. gleichzeitige Trocknung in einer Wirbelschicht gemäß der Lehre der internationalen Anmeldungen WO-A-93/04162 und WO-A-94/18303 erhalten werden. Die Korngrößenverteilung der nicht-extrudierten tensidhaltigen Wertstoffe - auch in der

Form von Granulaten - sollte der zuvor angegebenen Forderung entsprechen: Wenigstens im Mittel kleiner als das Trägerkorn, um dessen Umhüllung sicherzustellen. Insbesondere nach der Lehre der WO-A-93/04162 lassen sich beispielsweise Granulate in der Wirbelschicht von nahezu beliebiger Korngröße und Korngrößenverteilung herstellen. Entsprechendes gilt auch für die Korngrößenverteilung anderer granularer Komponenten, beispielsweise eines Enzym-

Granulats, eines Schauminhibitor-Granulats, eines Bleichaktivator-Granulats für deren Einbau in die Hüllsubstanz.  
**[0104]** Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden.

**[0105]** Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CM-Case- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

**[0106]** Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

**[0107]** Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $C_{18}$ - $C_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bi-stearyl-Ethylendiamiden und Mischungen aus Paraffinen und Silikonen auf anorganischen Trägern bevorzugt. Granulate, welche Mischungen aus Paraffinen und Silikonen im Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 3:1 enthalten, sind hierbei besonders bevorzugt.

**[0108]** Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN). Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich. Insbesondere werden die Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Mittel in den Mengen eingebracht, daß die Mittel 1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, an Bleichaktivator enthalten.

**[0109]** Weitere Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel sind vorzugsweise anorganische und organische Buildersubstanzen, Bleichmittel, Substanzen, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit positiv beeinflussen, Vergrauungsinhibitoren, gegebenenfalls Substanzen, welche die Löslichkeit und die Lösegeschwindigkeit der einzelnen granularen Komponenten und/oder der gesamten Mittel verbessern, textilweichmachende Stoffe, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe sowie alkalische und/oder neutrale Salze in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze.

**[0110]** Als anorganische Buildersubstanz eignet sich beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith in Waschmittelqualität. Geeignet sind insbesondere Zeolith A und/oder P sowie ggf. Zeolith X und Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als unge-

trocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Zeolithe können sowohl in den extrudierten Komponenten als auch in den nicht-extrudierten Komponenten enthalten sein.

**[0111]** Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen 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. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. 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 d-Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikate beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden können, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. Kristalline schichtförmige Natriumsilikate können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten Komponenten enthalten sein.

**[0112]** Auch amorphe Silikate, sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche in 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, können Sekundärwaschvermögen besitzen und als Buildersubstanzen eingesetzt werden. Es kann 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. Besonders bevorzugt sind dabei Silikate und silikatische Compounds gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 oder Silikate und Silikat-Compounds, beispielsweise solche, die im Handel unter den Bezeichnungen Nabion 15<sup>(R)</sup> und Britesil<sup>(R)</sup> (Akzo-PQ) erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind auch sprühgetrocknete Natriumcarbonat-Natriumsilikat-Compounds, die zusätzlich Tenside, insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate oder Alkylsulfate einschließlich der 2,3-Alkylsulfate enthalten können. Amorphe Silikate und Silikat-Compounds wie die genannten Silikat-Carbonat-Compounds können ebenfalls im Trägerkorn wie auch in der Hüllsubstanz enthalten sein.

**[0113]** Zusätzlich zu den Alkalicarbonaten oder anstelle der Alkalicarbonate, insbesondere der Natriumcarbonate, können auch Bicarbonate, insbesondere Natriumbicarbonate in den Mitteln enthalten sein. Als amorphe Silikate werden vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:1 bis 1:4,5, als amorphe Silikate mit Sekundärwaschvermögen vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,0 eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 30 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 25 Gew.-%.

**[0114]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

**[0115]** Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind 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 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch Ter- und Quadropolymere, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0116]** Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

**[0117]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren bzw. deren

Salze und Derivate zu nennen.

**[0118]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0119]** Die organischen Buildersubstanzen können sowohl im Trägerkorn als auch in der Hüllsubstanz eingesetzt werden, wobei der Einsatz im Trägerkorn bevorzugt sein kann.

**[0120]** Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird. Die Bleichmittel können sowohl im Trägerkorn als auch in der Hüllsubstanz des Mittels enthalten sein. Dabei ist es bevorzugt, Perborate über das Trägerkorn in das Mittel einzubringen, während Percarbonate vorzugsweise in der Hüllsubstanz eingesetzt werden.

**[0121]** 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 wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionische modifizierten Derivaten von diesen. Diese Substanzen können sowohl im Kern als auch in der Hülle enthalten sein, wobei ihr Gehalt in der Hülle bevorzugt ist.

**[0122]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkyl-cellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt. Auch diese Substanzen können sowohl im Kern als auch in der Hülle, insbesondere aber auch im Binder enthalten sein.

**[0123]** Die Mittel können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Lösegeschwindigkeit der einzelnen Komponenten und/oder des gesamten Mittels erhöhen. Zu den bevorzugt eingesetzten Bestandteilen gehören insbesondere  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkohole mit 10 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO, aber auch Fettalkohole mit 14 EO, sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000. Weitere geeignete Substanzen werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 beschrieben.

**[0124]** 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-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

**[0125]** Als neutrale Salze können vor allem Sulfate, gegebenenfalls und insbesondere in Reinigungsmitteln auch Chloride enthalten sein.

**[0126]** Einige feinkörnige Komponenten können auch dazu benutzt werden, vorhandene Granulate abzapudern, dadurch beispielsweise Klebrigkeiten der Granulate zu verringern und die Schüttdichten der einzelnen Granulate als auch des gesamten Mittels zu erhöhen. Geeignete derartige Oberflächenmodifizierer sind aus dem Stand der Technik bekannt. Neben weiteren geeigneten sind dabei feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, amorphe Silikate, Fettsäuren oder Fettsäuresalze, beispielsweise Calciumstearat, insbesondere jedoch Fällungskieselsäuren, Mischungen aus Zeolith und Kieselsäuren oder Mischungen aus Zeolith und Calciumstearat bevorzugt. Interessante Ergebnisse - und gege-

benenfalls sogar auch Verbesserungen bezüglich der Wiederauflösbarkeit der Agglomerate in wäßriger Flotte - haben sich auch beim Einsatz der Entschäumerkomponente als gegebenenfalls zusätzliches Abpuderungsmittel ergeben. Feinteilig feste Zubereitungen auf Basis von Silikonöl als Komponente mit Entschäumerwirkung können in dieser Form in der Außenhülle der Granulatkugeln gelagert und von einer unerwünschten Interaktion mit ohnehin lösungsbehinderten Mischungsbestandteilen der Hüllsubstanz abgeschirmt werden.

### Beispiele

**[0127]** Unter Einsatz der in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelisteten Wertstoffbestandteile eines Textilwaschmittelgemisches wird gemäß den Angaben der EP-B 0 486 592 mittels Extrusion, Abschlaggranulation, Verrundung und nachfolgender Trocknung ein Rohextrudat hergestellt, dessen Teilchengrößenverteilung - bestimmt als Siebzahlen-Gew.-% - in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt ist.

**[0128]** Die Zusammensetzung dieses Rohextrudates ist wie folgt:

Tabelle 1:

| Zusammensetzung Rohextrudat                               | Gew.-% |
|-----------------------------------------------------------|--------|
| Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)                     | 27,1   |
| Soda                                                      | 11,4   |
| Na-Perborat-Monohydrat                                    | 17,4   |
| Na-Sulfat                                                 | 5,1    |
| C <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfonat      | 9,6    |
| Talgfettalkohol mit 5 EO                                  | 0,7    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 7 EO    | 4,3    |
| Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure                    | 7,1    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäureseife          | 1,2    |
| PEG 400                                                   | 3,0    |
| Natriumsilikat (Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> 1:2,0) | 2,1    |
| Aufheller                                                 | 0,4    |
| Wasser                                                    | 10,1   |
| Salze                                                     | 0,5    |

**[0129]** Das granulare Rohextrudat wird im nachfolgenden Arbeitsschritt als Trägermaterial (Trägerkorn) mit den in der Tabelle 2 zusammengefaßten weiteren Wert- und Hilfsstoffe (Hüllsubstanz) unter Einsatz der nachfolgend noch identifizierten Binder im Sinne einer Schalenagglomeration vereinigt. In der Tabelle 2 sind dabei zusätzlich die Mengenverhältnisse - in Gew.-%, bezogen auf die Summe von Trägerkorn und Hüllsubstanzen - für die im Agglomerationsprozeß eingesetzten Komponenten angegeben.

Tabelle 2:

| Zusammensetzung Fertigprodukt                                                                                                                                                                                                                                          | Gew.-% |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Rohextrudat                                                                                                                                                                                                                                                            | 66,9   |
| Granulat aus 85 Gew.-% der Natriumsalze von Kokosfettalkoholsulfat und Talgfettalkoholsulfat im Gewichtsverhältnis 1:1, 12 Gew.-% Natriumsulfat, Rest unsulfatierte Anteile und Wasser; hergestellt durch Granulierung und gleichzeitig Trocknung in der Wirbelschicht | 15,8   |
| Tetraacetylenylendiamin-Granulat                                                                                                                                                                                                                                       | 8,2    |
| Entschäumer-Granulat auf Basis einer Abmischung von Silikonöl, Stärke und Fettalkohol                                                                                                                                                                                  | 3,64   |
| Soil repellent                                                                                                                                                                                                                                                         | 2,0    |
| Enzym-Gemisch                                                                                                                                                                                                                                                          | 1,56   |
| Abpuderungsmittel                                                                                                                                                                                                                                                      | 1,5    |
| Duftstoffe                                                                                                                                                                                                                                                             | 0,4    |

**[0130]** Die nachfolgende Tabelle 3 faßt die Korngrößenverteilung - bestimmt nach Siebzahlen in Gew.-% - für das Rohextrudat (Trägerkorn) und die Zusatzstoffe (Hüllsubstanzen) zusammen. Unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse gemäß Tabelle 2 zum Anteil des Rohextrudats/Trägerkorn einerseits und der zusätzlich als Hüllsubstanz eingesetzten Mischungskomponenten wird ersichtlich, daß in dem weitaus überwiegenden Teil der gebildeten kugelför-

migen Granulate das Trägerkorn durch Rohextrudatteilchen eines Teilchendurchmessers > 1,0 mm gebildet wird.

**Tabelle 3:**

| Siebzahlen<br>in(%) | Rohextrudat | Aniontensid auf<br>Basis<br>FAS | TAED<br>Bleich-<br>aktivator | Entschäumer | Soilrepellent | Enzymmischung | Abpuderungsmittel |
|---------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------|-------------|---------------|---------------|-------------------|
| > 1,6 mm            | 0,1         | 0                               | 6                            | 0,1         | 8,8           | 1,1           | 1,7               |
| > 1,25 mm           | 44          | 0,4                             | 15,6                         | 4           | 6,9           | 9,3           | 2,6               |
| > 1,0 mm            | 34          | 13,4                            | 17                           | 9,1         | 6,8           | 30,9          | 2,4               |
| > 0,8 mm            | 8           | 19,2                            | 10,8                         | 6,4         | 4,9           | 22            | 2,9               |
| > 0,4 mm            | 13,5        | 62                              | 45,6                         | 33,5        | 31,9          | 29,3          | 8,3               |
| > 0,2 mm            | 0,4%<0,4mm  | 4,7                             | 3,7%<0,4mm                   | 39,5        | 28,6          | 3,5           | 62,2              |
| > 0,1 mm            |             | 0,4                             |                              | 7,3         | 9             | 0             | 16,8              |
| < 0,1 mm            |             | 0,2                             |                              | 0,3         | 2,4           | 0             | 2,2               |

**[0131]** Das Auflöseverhalten der jeweiligen Agglomeratkugeln wird mittels des "L-Test" bestimmt. Hierzu wird das jeweils zu untersuchende Agglomerat unter den im nachfolgenden angegebenen Bedingungen in Wasser gelöst und

der Rückstand gravimetrisch bestimmt. Gemessen wird dabei der Rückstand (in Gew.-%) nach einer Lösezeit von 1,5 Minuten unter Standardbedingungen und in einer zweiten Bestimmung der Rückstand in Gew.-% nach einer Lösezeit von 5,0 Minuten. Im einzelnen gilt zur Durchführung dieses L-Testes:

**[0132]** Es wird Stadtwasser mit einer Wasserhärte von  $16^\circ \text{dH} \pm 2^\circ \text{dH}$  verwendet.

**[0133]** Die eingesetzten Geräte sind wie folgt definiert:

Laborrührer mit Digitalanzeige

Rührwelle Länge 350 mm

Propellerrührkopf  $\varnothing$  50 mm

Handwaschtest-Siebe 0,2 mm Maschenweite übliches Laborgerät

**[0134]** Die Testdurchführung erfolgt im einzelnen wie folgt:

In ein 2.000 ml Becherglas werden 1.000 ml Stadtwasser gegeben und der Propellerrührkopf ca. 1,5 cm vom Becherglasboden zentriert eingesetzt. Der Rührmotor wird eingeschaltet und auf 800 U/Min.  $\pm$  10 U/Min. eingestellt. Dann werden 8 g des zu untersuchenden Waschmittels eingegeben und 90 Sekunden beziehungsweise 5,0 Min. gerührt. Der Rührer wird entfernt und mit Wasser gereinigt. Danach wird die Waschlauge durch das vorher tarierte Sieb gegossen und mit wenig Wasser das Becherglas spült. Das Sieb mit dem Rückstand wird bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei  $40^\circ \text{C} \pm 5^\circ \text{C}$  getrocknet und ausgewogen. Es wird dabei jeweils mit einer Doppelbestimmung gearbeitet.

**[0135]** Der Rückstandswert (Gew.-%) errechnet sich als

$$\text{Rückstand \%} = \frac{\text{Auswaage in g} \cdot 100}{\text{Einwaage in g}}$$

**[0136]** Bei größeren Differenzen wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Aus den Doppel- beziehungsweise Dreifachbestimmungen wird ein Mittelwert berechnet.

**[0137]** Zusätzlich wird das Auflöseverhalten im sogenannten Schüsseltest bestimmt. Die Durchführung dieses Testes wird dabei wie folgt vorgenommen:

**[0138]** In einer Waschschiessel aus dunklem Kunststoff (beispielsweise dunkelrot) werden 25 g des Testmittels in 5 l Leitungswasser ( $30^\circ \text{C}$ ) eingegeben. Nach 15 Sekunden wird das Mittel mit der Hand in der Schüssel verteilt. Nach weiteren 15 Sekunden wird ein Frottierhandtuch in die Waschflotte gegeben und wie in einer typischen Handwäsche bewegt. Nach 30 Sekunden wird mit dem Handtuch die Wand der Schüssel abgewischt. Nach weiteren 30 Sekunden Waschbewegung wird das Handtuch entnommen und ausgewrungen.

**[0139]** Die Waschlauge wird aus der Schüssel abdekantiert und der verbleibende Rückstand nach einer Behandlung mit 5 bis 10 ml visuell benotet, dabei bedeuten:

+ einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände

-/+ vereinzelte aber doch erkennbare und bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände

- deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge, Agglomerat- bis Klumpenbildung.

**[0140]** Die nachfolgenden Beispiele 1 bis 4 geben die näheren Angaben zur Auswahl des Binders nach Art und Menge, zum Typ des jeweils eingesetzten Agglomerationsverfahrens und zu den dabei erhaltenen Kenndaten nach den Bewertungskriterien des L-Testes und des Schüssel-Testes sowie zur Korngrößenverteilung der Agglomerate gemäß der Erfindung.

**[0141]** Zur Durchführung der jeweiligen Agglomerationsverfahren gelten dabei die nachfolgenden allgemeinen Angaben:

**[0142]** Alle in der Agglomerationsstufe miteinander zu vereinigenden Mischkomponenten werden entsprechend der Aufmischrezeptur zusammengewogen und gemeinsam in die ausgewählte Coating- beziehungsweise Agglomerationsapparatur eingefüllt.

**[0143]** Der zum Einsatz kommende Binder wird ebenfalls entsprechend der gewählten Rezeptur - entweder als Schmelze oder als wäßrige Zubereitung - ausgewogen und in die Pumpenvorlage eingefüllt. Die Coating- beziehungsweise Agglomerationsapparatur wird gestartet und gleichzeitig mit der Bedüsung begonnen. Die fließfähige Binderzubereitung wird auf den bewegten Inhalt der Agglomerationsapparatur gesprüht. Der Aufsprühvorgang wird innerhalb einiger Minuten, bevorzugt in 1 bis 2 Minuten und äußerstenfalls innerhalb 5 Minuten abgeschlossen. Nach beendeter Ausprühung erfolgt noch eine kurze Nachmischung für ca. 0,5 bis 1 Minuten, anschließend wird das Agglomerat entnommen. Ist zur Bedüsung eine Schmelze verwendet worden, ist damit der Prozeß beendet. Bei Einsatz wäßriger Binderzubereitungen schließt sich ein abschließender Trocknungsschritt an. Dazu wird das entnommene Agglomerat

in einer Wirbelschichtapparatur mittels Warmluft von ca. 90°C für den Zeitraum von ca. 5 Minuten getrocknet, die Materialtemperatur darf dabei 65°C (maximal 70°C) nicht überschreiten.

#### Beispiel 1

**[0144]** Als Agglomerationsvorrichtung wird in einem Mischer gearbeitet, in dem das Feststoffgut bewegt und mit der Binderphase besprüht wird. Als Binderflüssigphase wird eine 30 Gew.-%ige wäßrige Zubereitung des in Textilwaschmitteln als Cobuilder eingesetzten und unter der Handelsbezeichnung "SOKALAN" vertriebenen Produktes verwendet (Natriumsalz eines Acrylsäure-Copolymeren). Diese wäßrige Binderzubereitung wird in einer Menge von 4 Gew.-% - bezogen auf das zu agglomerierende Feststoffgut - aufgesprüht. Dabei wird hier ohne Zusatz der Entschäumerkomponente zur Agglomerationsstufe gearbeitet.

#### Beispiel 2

**[0145]** In Abwandlung der Technologie des Beispiels 1 wird das gleiche Wertstoffgemisch jetzt in der Wirbelschicht unter Einsatz einer Schmelze von PEG 4000 als Binder der Agglomeration unterzogen. Dieses bei Raumtemperatur feste und Kaltwasser-lösliche Bindemittel kommt in einer Menge von 2 Gew.-% - bezogen auf zu agglomerierendes Feststoffgut zum Einsatz.

#### Beispiel 3

**[0146]** Die technische Lehre gemäß Beispiel 1 wird wiederholt. Die Entschäumerkomponente auf Basis einer Abmischung von Silikonöl, Stärke und Fettalkohol wird jetzt jedoch nachträglich auf das gebildete kugelförmige Agglomerat gegeben und dort durch Einrollen verfestigt.

#### Beispiel 4

**[0147]** Die Lehre des Beispiels 1 wird wiederholt, hier wird jedoch - in Abweichung von der Lehre des Beispiels 3 - das Entschäumergranulat auf Silikonölbasis unmittelbar dem Mehrstoffgemisch im Mischer zugesetzt und gemeinsam mit den anderen Komponenten der Hüllsubstanz mittels des eingesprühten Binders im Mehrstoffgut gebunden.

**[0148]** An den Produkten der Beispiele 1 bis 4 werden bestimmt: das jeweilige Kornspektrum, die L-Test-Werte nach 1,5 Min. und 5,0 Min. sowie die Beurteilung im Schüsseltest. Die jeweils bestimmten Werte beziehungsweise Bewertungen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

**Tabelle 4**

| Kornspektrum (%) | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Beispiel 4 |
|------------------|------------|------------|------------|------------|
| > 1,6 mm         | 51         | 41         | 38         | 52         |
| > 0,8 mm         | 40         | 45         | 46         | 42         |
| > 0,4 mm         | 5          | 13         | 11         | 6          |
| > 0,2 mm         | 2          | 1          | 5          | 0          |
| > 0,1 mm         | 2          | 0          | 0          | 0          |
| < 0,1 mm         | 0          | 0          | 0          | 0          |

  

| Löseigenschaften                | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Beispiel 4 |
|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| L-Test 1,5 min (%)<br>Rückstand | 11         | 12         | 10         | 25         |
| L-Test 5,0 min (%)<br>Rückstand | 0          | 0          | 3          | 1          |
| Schüsseltest                    | +          | +          | +          | +          |

[0149] Die Zahlenwerte zum Kornspektrum aus Tabelle 4 zeigen - im Vergleich zu den Siebzahlen der Tabelle 3 - die Kornvergrößerung und -vereinheitlichung unter gleichzeitiger nahezu völliger Beseitigung von Fein- und Staubanteilen.

[0150] Der Schüsseltest in allen Ansätzen der Beispiele 1 bis 4 ist optimiert. Auch die Löslichkeitswerte sind deutlich verbessert oder zumindestens hinreichend.

[0151] Die nachfolgenden Beispiele 5 und 6 gehen von 2 Handelsprodukten des Marktes aus, die als Universal-Textilwaschmittel in heute üblicher Granulatform vertrieben werden. Die Siebanalyse dieser beiden rieselfähigen Feststoffformulierungen ist in der nachfolgenden Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

| Siebanalyse der Einsatzrohstoffe |                   |                   |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|
|                                  | Beispiel 5 Gew.-% | Beispiel 6 Gew.-% |
| > 1,6 mm                         | 1,87              | 1,22              |
| > 1,25 mm                        | 22,95             | 3,41              |
| > 1,0 mm                         | 15,23             | 5,44              |
| > 0,8 mm                         | 13,40             | 8,12              |
| > 0,4 mm                         | 27,10             | 56,05             |
| > 0,2 mm                         | 15,23             | 20,88             |
| < 0,2 mm                         | 3,69              | 5,36              |
| > 0,6 mm                         | 62,5              | 32,4              |
| > 0,8 mm                         | 53,45             | 18,19             |

**[0152]** Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, liegt in dem Granulat gemäß Beispiel 5 der Anteil an Grobgranulat mit Teilchengrößen > 0,8 mm bereits über 50 Gew.-%. Dieses Produkt ist dabei mit Hilfe einer wäßrigen Tensidlösung im Lödige-Mischer mit Zerkacker hergestellt und anschließend getrocknet worden.

**[0153]** Demgegenüber liegt der grobkörnige Anteil im Einsatzmaterial des Beispiels 6 (> 0,8 mm) unter 20 Gew.-%.

#### Beispiel 5

**[0154]** Das pulverförmig schutt- und rieselfähige Textilwaschmittelgemisch des Handels mit seiner Korngrößenverteilung gemäß Tabelle 5 wird unter Einsatz einer Schmelze von Polyethylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht 4.000 (PEG 4.000) als Binder dem Schmelzagglomerationsverfahren im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre unterworfen. In aufeinanderfolgenden Ansätzen wird dabei die Menge des Binders von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% gesteigert.

**[0155]** In allen Versuchen findet die schalenförmige Agglomeration der Feianteile unter Kugelausbildung an die größeren Kerne statt, wobei der mittlere Kugeldurchmesser mit zunehmender Menge des eingesetzten Bindermaterials ebenfalls steigt. Die nachfolgende Tabelle 6 faßt die Produkteigenschaften der jeweils hergestellten, wenigstens weitgehend kugelförmigen Agglomerate im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre anhand der Siebzahlvverteilung zusammen. In allen Fällen werden gut lösliche kornförmige Agglomerate erhalten, die beim Einsatz des Binders in einer Menge von 5 Gew.-% einen Kornanteil > 0,8 mm von ca. 85 Gew.-% aufweisen.

Tabelle 6

| Besprüht mit Schmelze | 1,5 Gew.-% PEG 4000 % | 2,5 Gew.-% PEG 4000 % | 4 Gew.-% PEG 4000 % | 5 Gew.-% PEG 4000 % |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| > 1,6 mm              | 2,10                  | 4,1                   | 6,09                | 6,2                 |
| > 1,25 mm             | 26,58                 | 28,91                 | 36,91               | 40,48               |
| > 1,0 mm              | 14,95                 | 12,12                 | 17,22               | 25,22               |
| > 0,8 mm              | 14,15                 | 15,35                 | 13,93               | 13,03               |
| > 0,4 mm              | 26,9                  | 26,60                 | 20,75               | 13,05               |
| > 0,2 mm              | 13,22                 | 11,85                 | 4,6                 | 1,92                |

# EP 0 836 641 B1

Tabelle 6 (fortgesetzt)

| Besprüht mit Schmelze     | 1,5 Gew.-% PEG 4000 % | 2,5 Gew.-% PEG 4000 % | 4 Gew.-% PEG 4000 % | 5 Gew.-% PEG 4000 % |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| < 0,2 mm                  | 2,1                   | 0,85                  | 0,5                 | 0,1                 |
| $\Sigma > 0,8 \text{ mm}$ | <b>57,78</b>          | <b>60,48</b>          | <b>74,15</b>        | <b>84,93</b>        |

## Beispiel 6

**[0156]** Das hier zum Einsatz gebrachte UWM-Handelsprodukt mit vergleichsweise feinerer Körnung - siehe die Sieb-analyse der Tabelle 5 - wird in einer ersten Verfahrensstufe in einem Lödige-Mischer mit Zerhacker mit einer wäßrigen Lösung eines Cobuilders für Textilwaschmittel (Handelsprodukt "Sokalan" auf Copolymerbasis) in steigenden Mengen dieses Binders besprüht, verdichtet und anschließend getrocknet. In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die Siebzahlen der jeweils erhaltenen Produkte den eingesetzten Bindermengen auf "Sokalan"-Basis zugeordnet. Es zeigt sich, daß die Korngröße mit steigenden Mengen an Binder nach oben hin verschoben werden kann, gleichwohl liegt die Korn-größe immer noch in breiter Verteilung vor.

Tabelle 7

| Handelsübliches UWM-Granulat im Mischer mit Zerhacker nachgranuliert |                                  |                                  |                                  |                                  |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| besprüht mit Lösung                                                  | 2,5 Gew.-% 30 Gew.-%iges Sokalan | 3,0 Gew.-% 30 Gew.-%iges Sokalan | 3,5 Gew.-% 30 Gew.-%iges Sokalan | 4,0 Gew.-% 30 Gew.-%iges Sokalan |
| > 1,6 mm                                                             | 4,44                             | 3,85                             | 4,81                             | 6,21                             |
| > 1,25 mm                                                            | 12,10                            | 14,78                            | 26,10                            | 27,75                            |
| > 1,0 mm                                                             | 13,20                            | 14,25                            | 17,27                            | 20,33                            |
| > 0,8 mm                                                             | 21,77                            | 22,23                            | 21,45                            | 19,63                            |
| > 0,4 mm                                                             | 44,29                            | 40,88                            | 28,39                            | 25,38                            |
| > 0,2 mm                                                             | 3,29                             | 4,01                             | 1,42                             | 0,70                             |
| < 0,2 mm                                                             | -                                | -                                | -                                | -                                |
| $\Sigma > 0,8 \text{ mm}$                                            | <b>51,41</b>                     | <b>55,11</b>                     | <b>69,63</b>                     | <b>73,92</b>                     |

**[0157]** Für die Weiterverarbeitung wird das Zwischenprodukt ausgewählt, das unter Einsatz von 3 Gew.-% des Bin-ders auf Polymerbasis hergestellt worden ist und einen Kornanteil > 0,8 mm von 55 Gew.-% aufweist.

**[0158]** In einer Reihe nachfolgender Versuche wird dieses Einsatzmaterial wie zuvor beschrieben im Mischer mit verschiedenen Mengen einer Schmelze von Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 6.000 (PEG 6000) besprüht und im erfindungsgemäßen Sinne nachgranuliert.

**[0159]** Die nachfolgende Tabelle 8 zeigt, daß auch hier jetzt ein schalenförmiger Aufbau der Feinteile auf den Au-ßenflächen der größeren Partikel eintritt. Sämtliche Agglomerate sind staubfrei, der Feinanteil nimmt mit steigender Menge an PEG 6000-Binder ab. Das Produkt ist zum überwiegenden Anteil durch kugelförmig ausgeformte Granulate gebildet.

Tabelle 8

| Nachgranuliertes handelsübliches UWM-Granulat |                                                   |                   |                   |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
|                                               | mit 3 Gew.-% 30%iger Sokalanlösung nachgranuliert |                   |                   |
| besprüht mit Schmelzen                        | 2 Gew.-% PEG 6000                                 | 3 Gew.-% PEG 6000 | 4 Gew.-% PEG 6000 |
| > 1,6 mm                                      | 6,35                                              | 7,20              | 12,18             |
| > 1,25 mm                                     | 18,27                                             | 26,02             | 35,75             |
| > 1,0 mm                                      | 17,93                                             | 21,26             | 24,83             |
| > 0,8 mm                                      | 20,68                                             | 20,10             | 14,11             |
| > 0,4 mm                                      | 33,72                                             | 23,32             | 15,38             |
| > 0,2 mm                                      | 3,05                                              | 2,10              | 0,75              |

Tabelle 8 (fortgesetzt)

| Nachgranuliertes handelsübliches UWM-Granulat |                                                   |                   |                   |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
|                                               | mit 3 Gew.-% 30%iger Sokalanlösung nachgranuliert |                   |                   |
| besprüht mit Schmelzen                        | 2 Gew.-% PEG 6000                                 | 3 Gew.-% PEG 6000 | 4 Gew.-% PEG 6000 |
| < 0,2 mm                                      | -                                                 | -                 | -                 |
| > 0,8 mm                                      | 63,23                                             | 74,58             | 86,87             |

**Beispiel 7- 14**

**[0160]** Die nachfolgenden Beispiele 7 bis 14 fassen in tabellarischer Form die Ergebnisse zusammen, die bezüglich der Löslichkeit und des Kornspektrums bei im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre perlenförmig ausgebildeten Textilwaschmittelgemischen bestimmt werden. Dabei wird in allen Fällen von einem Textilwaschmittel-Rohgemisch ausgegangen, das in nicht erfindungsgemäß nachbehandelter Form Gegenstand des Beispiels 7 (Vergleichsbeispiel) ist. Dieses Rohgemisch setzt sich aus einem gemäß den Angaben der EP-B-0486592 mittels Extrusion hergestellten Rohextrudat (im Sinne der zu Beginn dieser Beispiele angegebenen Tabelle 1) und weiteren Waschmittelaktivbestandteilen (im Sinne der Tabelle 2) zusammen.

**[0161]** Dieses Mehrstoffgemisch des Vergleichsbeispiels 7 wird mit unterschiedlichen Bindern im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre in den Beispielen 8 bis 14 zur Perlenform agglomeriert. Jeweils ist dabei wieder das Rohextrudat das Trägerkorn, das mit den weiteren Waschmittelbestandteilen als Hüllsubstanzen unter Einsatz der jeweiligen Binder bzw. Bindergemische umhüllt wird. In allen Fällen der Beispiele 8 bis 14 ist der Binder bzw. das Bindergemisch als Schmelze mit einer Schmelztemperatur von 100°C mittels Mehrstoffdüse in das zu agglomerierende Mehrstoffgemisch eingetragen worden. In allen Fällen wurde dabei in einem Roto-Granulator (Firma Glatt) gearbeitet.

**[0162]** Die tabellarische Zusammenfassung der Arbeitsergebnisse identifiziert im jeweiligen Beispiel die eingesetzten Binder bzw. Bindergemische nach Art und Menge (Gewichtsprozent bezogen auf Textilwaschmittelgemisch) und faßt dann die Zahlenwerte zum Löslichkeitsverhalten sowie zum Kornspektrum zusammen.

**Tabelle 9**

| Beispiel                          | 7                               | 8            | 9            | 10       |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------|----------|
| Binder (Gew.-%)                   | Vergleich [ohne Binder-Einsatz] | 5 % TA<br>40 | 6 % TA<br>40 | 7 % TA40 |
| L-Test % -Rückstand<br>(1,5 min.) | 24                              | 24           | 24           | 25       |
| L-Test % -Rückstand<br>(5 min.)   | 2                               | 1            | 1            | 1        |
| Schüsseltest                      | +                               | +            | +            | +        |
| Schüttdichte (g/ml)               | 0,74                            | 0,71         | 0,69         | 0,70     |
| Kornspektrum                      |                                 |              |              |          |
| > 1,6 mm                          | 6                               | 27           | 39           | 42       |
| > 0,8 mm                          | 79                              | 53           | 55           | 54       |
| > 0,4 mm                          | 6                               | 17           | 5            | 4        |
| > 0,2 mm                          | 5                               | 2            | 1            | 0        |
| > 0,1 mm                          | 3                               | 1            | 0            | 0        |
| < 0,1 mm                          | 1                               | 0            | 0            | 0        |

**Tabelle 9 (Fortsetzung)**

| Beispiel                       | 11                       | 12                      | 13                                             | 14                                                           |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Binder (Gew.-%)                | 4,76 %<br>Eumulgin<br>B2 | 4,76 % Eu-<br>mulgin B3 | 2,5 % Eu-<br>mulgin B2<br><br>2,5% PEG<br>4000 | 3% Be-<br>henyl-al-<br>kohol +<br>11EO<br><br>3% PEG<br>4000 |
| L-Test % -Rückstand (1,5 min.) | 20                       | 28                      | 23                                             | 27                                                           |
| L-Test % -Rückstand (5 min.)   | 1                        | 1                       | 1                                              |                                                              |
| Schüsseltest                   | +                        | +                       | +                                              |                                                              |
| Schüttdichte (g/ml)            | 0,75                     | 0,77                    | 0,73                                           | 0,71                                                         |
| Kornspektrum > 1,6 mm          | 19                       | 22                      | 25                                             | 18                                                           |
| > 0,8 mm                       | 67                       | 64                      | 64                                             | 74                                                           |
| > 0,4 mm                       | 12                       | 12                      | 11                                             | 6                                                            |
| > 0,2 mm                       | 1                        | 1                       | 0                                              | 2                                                            |
| > 0,1 mm                       | 0                        | 0                       | 0                                              | 0                                                            |
| < 0,1 mm                       | 0                        | 0                       | 0                                              | 0                                                            |

**[0163]** Zur Identifizierung der in dieser Tabelle genannten Binder bzw. Binderbestandteile der Beispiele 8 bis 14 gilt im einzelnen:

TA 40: Talgalkohol-Ethoxylat mit 40 EO.

Eumulgin B2: Fettalkohol(C<sub>16-18</sub>) + 20 EO

Eumulgin B3: Fettalkohol (C<sub>16-18</sub>) + 30 EO

PEG 4000: Polyethylenglycol mit mittleren MG 4000

**Patentansprüche**

1. Mehrkomponentiges schütt- und rieselfähiges Wasch- und Reinigungsmittel in grobkörnig abgerundeter Angebotsform, insbesondere Textilwaschmittel in Perlenform, das zusätzlich hohe Dichte mit guter Auflösbarkeit auch in kaltem Wasser verbindet und dabei vergrößerte Freiheit in der Wahl der Wert- und gegebenenfalls Hilfsstoffe ermöglicht, dadurch gekennzeichnet, daß es als abriebfestes, von Staub- und Feinanteilen freies Gut der nachfolgenden Kornstruktur ausgebildet ist:
  - haftfest verdichteter Kern aus einem oder mehreren Wert- und/oder Hilfsstoffen, die in wäßriger Flotte löslich und/oder feinstdispergiert unlöslich sind (Kernmaterial/Trägerkorn)
  - umhüllt von einer Abmischung gleicher und/oder weiterer Wert- und/oder Hilfsstoffe mit - bezogen auf den Durchmesser des Kernmaterials/Trägerkorns - geringerer individueller Teilchengröße (Hüllsubstanz)
  - wobei diese Teilchen der Hüllsubstanz unter Mitverwendung eines auch schon in kaltem Wasser löslichen und/oder dispergierbaren bei Raumtemperatur festen organischen und/oder anorganischen Bindemittels miteinander und an die Außenfläche des Kernmaterials gebunden sind(Binder).
2. Wertstoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösung in der wäßrigen Flotte behindern- de, insbesondere bei Wasserzutritt gelbildende und/oder nur langsam lösliche Komponenten der Mehrstoffgemische zum wenigstens überwiegenden Anteil Bestandteil der Hüllsubstanz mit vorbestimmbarer individueller Teilchengröße dieser Anteile sind.
3. Wertstoffgemisch nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß seine Körner wenigstens annähernd Kugelform besitzen, deren Größe (Kugeldurchmesser) bevorzugt innerhalb der folgenden Bereiche liegt: 0,5 bis 5 mm, bevorzugt 0,8 bis 3 mm und insbesondere 1 bis 2 mm, wobei es weiterhin bevorzugt sein kann, daß innerhalb einer Produktcharge das kugelförmige Gut in seiner Gesamtheit im wesentlichen gleiche Kugelgröße aufweist.
4. Wertstoffgemisch nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Kernmaterial/Trägerkorn wenigstens 15 Gew. %, bevorzugt wenigstens 35 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-%, ausmacht - Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mehrstoffgemisch - während der Mengenanteil der Hüllsubstanz bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% und insbesondere wenigstens 20 Gew.-%, beträgt (Gew.-% wie zuvor definiert).
5. Wertstoffgemisch nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Kernmaterial im Kugelinneren (Trägerkorn) beim wenigstens überwiegenden Anteil des schütt- und rieselfähigen Feststoffgutes durch nur ein Trägerkorn gebildet ist, das seinerseits ein- oder mehrkomponentig ausgebildet sein kann und insbesondere im letzten Fall mittels Verdichtungsverfahren eines Mehrstoffgemisches bei gleichzeitiger und/oder nachfolgender Formgebung zum individuellen Trägerkorn hergestellt worden ist.
6. Wertstoffgemisch nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrkomponentige Trägerkorn über Verdichtungsverfahren wie Naßgranulation, bevorzugt bei gleichzeitig verdichtendem Eintrag mechanischer Energie, Schmelzagglomeration, Sprühagglomeration in insbesondere rotierender Wirbelschicht, Walzenkompaktierung, insbesondere aber durch Extrusion und verwandte Verdichtungsverfahren - soweit erforderlich jeweils mit eingeschlossener Formgebung zum individuellen Trägerkorn - hergestellt worden ist.
7. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Trägerkorn aus einer Mehrzahl kleinerer Teilchen unter Mitverwendung eines insbesondere auch in kaltem Wasser löslichen Binders aufgebaut ist.
8. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial/Trägerkorn zum wenigstens substantiellen Anteil durch wasserlösliche und/oder feinstdispers in Wasser unlösliche anorganische und/oder organische Komponenten üblicher Wasch- und Reinigungsmittel gebildet ist - zum Beispiel Textilwaschmittelbuilder und/oder Cobuilder, Alkalisierungsmittel, temperaturstabile Bleichmittel auf Wasserstoffperoxidbasis wie Perboratverbindungen -, wobei aber auch - bevorzugt in untergeordneten Mengen - Inhaltsstoffe organischen Ursprungs, zum Beispiel wenigstens weitgehend vergelungsfrei lösliche Tensidverbindungen, insbesondere entsprechende Aniontenside und/oder Niotenside, Cobuilder, Aufheller und dergleichen, Bestandteil(e) des Kernmaterials/Trägerkorns sein können.

- 5
9. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auch wasch- und reinigungsaktive Enzyme und Enzymzubereitungen als Bestandteil des Kernmaterials/Trägerkorns vorliegen, wobei hier bevorzugt sein kann, daß nur in einem untergeordneten Anteil der Feststoffkugeln enzymhaltiges Material im Trägerkorn zugegen ist.
10. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz unmittelbar auf dem Trägerkorn haftet oder über (eine) Trennschicht(en) mittelbar haftfest mit dem Trägerkorn verbunden ist.
- 10 11. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoff-Komponenten der Hüllsubstanz eine oder mehrere der nachfolgenden Vertreter vorliegen:
- Staub- und/oder Feinanteile beziehungsweise zur Feinteiligkeit zerkleinerte Anteile des Kernmaterials/Trägerkorns
  - 15 - langsam lösliche und/oder vergelende Komponenten und/oder Mehrstoffcompounds
  - übliche Bestandteile, insbesondere auch Kleinbestandteile, von Wasch- und Reinigungsmitteln, soweit sie den Arbeitsbedingungen der Verdichtung des Kernmaterials/Trägerkorns nicht ausgesetzt werden sollen
  - 20 - gegebenenfalls auch in kaltem Wasser schnelllösliche Komponenten zur raschen Konditionierung der Waschflotte und/oder des zu reinigenden Gutes
  - Reaktivkomponenten zur nachfolgenden Abreaktion mit weiteren Reaktivbestandteilen des Mehrstoffgemisches nach deren Auflösung in der wäßrigen Flotte.
  - 25
12. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz mit mittleren Teilchengrößen (Siebzahlen) < 0,8 mm, bevorzugt < 0,6 mm und insbesondere < 0,5 auf das Kernmaterial/Trägerkorn aufgetragen sind.
- 30 13. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei Raumtemperatur flüssige Anteile des Mehrkomponentengemisches im Kernmaterial/Trägerkorn und/oder in der Hüllsubstanz aufgenommen sind, wobei es bevorzugt sein kann, Niotensidverbindungen - insbesondere aus der Klasse der Fettalkohol-Ethoxylate - zum wenigstens überwiegenden Anteil dem Kernmaterial/Trägerkorn zuzusetzen.
- 35 14. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz 1-schalig oder mehrschalig auf das Kernmaterial/Trägerkorn aufgetragen ist.
- 40 15. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Hüllsubstanz weitere Zusatzstoffe, zum Beispiel zur Beeinflussung der visuellen Erscheinungsform des Fertiggutes - beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Aufheller und dergleichen - zugesetzt worden sind.
- 45 16. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der bei Raumtemperatur feste Binder die einzelnen Feststoffkomponenten der Hüllsubstanz zum wenigstens überwiegenden Teil umhüllt und miteinander verbindet und dabei diese Bindung der Hüllsubstanz-Partikel aneinander bevorzugt so hinreichend stabil ausgestaltet ist, daß nennenswerter Abrieb von Feingut unter den Bedingungen von Transport, Lagerung und Anwendung des grobkörnigen Fertiggutes ausscheidet.
- 50 17. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz unter Einsatz des Binders im Rahmen einer Naß-Agglomeration beziehungsweise -Granulation oder Schmelz-Agglomeration beziehungsweise -Granulation auf das Kernmaterial/Trägerkorn aufgebracht und dort verfestigt worden ist.
- 55 18. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder in Mengen von höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% vorliegt, wobei Bindergehalte im Bereich bis 5 Gew.-%, zum Beispiel 0,5 bis 4 Gew.-%, bevorzugt sein können - Gew.-% jeweils berechnet als Festsubstanz bezogen auf die Summe von Kernmaterial und Hüllsubstanz.
19. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder insbesondere filmbildende organische Komponenten mit Erweichungs- und/oder Schmelzpunkten nicht unterhalb 45°C, vorzugsweise von

wenigstens 60°C und insbesondere von wenigstens 75°C, vorliegen, die auch mit Hilfsstoffen, wie Dispergiernmitteln und/oder Lösungsvermittlern, abgemischt sein können.

- 5 20. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Oligomer- und/oder Polymerverbindungen synthetischen, halbsynthetischen und/oder natürlichen Ursprungs vorliegen.
- 10 21. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß Binder oder Bindergemische eingesetzt werden, die wenigstens anteilsweise Wert- und/oder Hilfsstoffe aus dem Bereich der Textilwaschmittel sind.
- 15 22. Wertstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenhülle des kugeligen Gutes - gegebenenfalls unter Mitverwendung von feinteiligen Abpuderungshilfen - im Bereich der Raumtemperatur im wesentlichen klebfrei ausgebildet ist.
- 20 23. Verfahren zur Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kernmaterial in Form eines vorgebildeten verdichteten Trägerkorns mit dem feinteiligen Gut der Hüllsubstanz in Gegenwart des Binders in fließfähiger Zubereitungsform umhüllend agglomert beziehungsweise granuliert und den Binder verfestigt.
- 25 24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer wäßrigen Zubereitung des Binders und nachfolgender Trocknung oder mit einer Schmelze des Binders und anschließender Kühlung des beschichteten Gutes gearbeitet wird, wobei letzteres bevorzugt ist.
- 30 25. Verfahren nach Ansprüchen 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß die fließfähige Zubereitung des Binders in das zu agglomerierende beziehungsweise zu granulierende Gut versprüht wird, wobei bevorzugt unter Mitverwendung eines Treibgases gearbeitet wird.
- 35 26. Verfahren nach Ansprüchen 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß beim Eintrag einer Binderschmelze mit Zuführung einer zusätzlichen Heißgasphase in das zu agglomerierende Gut zur Einstellung und Optimierung des Mikroklimas im Bereich der Feststoffoberflächen gearbeitet wird, wobei bevorzugt die Temperatur dieser zusätzlichen Gasphase über der Temperatur des Feststoffgutes liegt.
- 40 27. Verfahren nach Ansprüchen 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Schmelzagglomeration die Temperatur des Feststoffgutes maximal im Bereich von 45 bis 60°C und damit höchstens im Bereich der Schmelztemperatur des Binders gehalten wird, wobei es jedoch bevorzugt ist, mit Temperaturen des Feststoffgutes in der Schmelzagglomeration unterhalb der Schmelztemperatur des Binders zu arbeiten.
- 45 28. Verfahren nach Ansprüchen 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kernmaterial ein Mehrkomponenten-Trägerkorn einsetzt, das durch Extrusion des Mehrkomponentengemisches unter Einwirkung erhöhter Drucke - vorzugsweise Drucke bis 200 bar und insbesondere im Bereich von 15 bis 150 bar - mit anschließender Granulierung und Verrundung des insbesondere strangförmigen Extrudates, oder durch haftfeste Verdichtung des im Ansatz feinteiligeren Mehrkomponentengemisches mittels Agglomeration/Granulation - gegebenenfalls unter Mitverwendung eines wasserlöslichen Binders - auf Trägerkorn-Größen von wenigstens 0,5 mm, vorzugsweise von wenigstens 0,6 mm und insbesondere gleich/größer 0,8 mm hergestellt worden ist.
- 50 29. Anwendung des Verfahrens nach Ansprüchen 23 bis 28 zur Überführung pulverförmiger und/oder feinkörniger Mehrkomponentengemische aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel (Einsatzmaterial), insbesondere in der Angebotsform handelsüblicher Textil-Schwerwaschmittel (Schüttdichten oberhalb 600 g/l und insbesondere oberhalb 700 g/l), in ein grobkörnig abriebfestes, von Staub- und Feinteilen freies Gut mit insbesondere Perlenform.
- 55 30. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß man im Einsatzmaterial gegebenenfalls vorliegendes grobkörniges Gut (Teilchengröße gleich/größer 0,5 mm, vorzugsweise gleich/größer 0,8 mm) als Kernmaterial einsetzt und mit dem feineren Gutanteil als Hüllsubstanz unter Mitverwendung eines Binders umhüllt und/oder einen hinreichenden Anteil des feinteiligen Gutes zum grobkörnigen Kernmaterial/Trägerkorn haftfest verdichtet und dann mit dem verbliebenen Rest des feinteiligen Gutes umhüllt.
31. Anwendung des Verfahrens nach Ansprüchen 29 und 30, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer haftfesten Ver-

dichtung feinteiligerer Gutanteile zum Kernmaterial/Trägerkorn ohne zusätzlichen Einsatz von Scherkräften gearbeitet wird, wobei die Verklebung des feinteiligen Materials mit einem auch in kaltem Wasser löslichen Binder unter möglichst weitgehendem Erhalt der jeweiligen Feinkornstruktur im verdichteten Kernmaterial bevorzugt ist.

32. Anwendung des Verfahrens nach Ansprüchen 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß Einsatzmaterialien mit Gutanteilen im Größenbereich des Trägerkorns von wenigstens 45 bis 50 Gew.-% der Umwandlung zum kugelartig abgerundeten Gut in Perlenform unterworfen werden, wobei erforderlichenfalls entsprechende Mengenanteile eines feineren Einsatzmaterials zunächst zum haftfest verdichteten Trägerkorn aufgearbeitet werden.

## Claims

1. A multicomponent pourable and flowable detergent in the form of large rounded particles, more particularly a bead-form laundry detergent, which additionally combines high density with good dissolvability, even in cold water, and at the same time allows greater freedom of choice of the active ingredients and auxiliaries, characterized in that it is in the form of an abrasion-resistant material free from dust and fines with the following particle structure:
  - abrasion-resistantly compacted core of one or more active ingredients and/or auxiliaries which are soluble in aqueous liquor and/or insoluble in very fine dispersion (core material/carrier particle)
  - coated with a mixture of the same and/or other active ingredients and/or auxiliaries with - based on the diameter of the core material/ carrier particle) - a smaller individual particle size (shell substance)
  - the particles of the shell substance being bonded to one another and to the outer surface of the core material using an organic and/or inorganic binder which is solid at room temperature and soluble and/or dispersible even in cold water (binder).
2. A multicomponent mixture as claimed in claim 1, characterized in that the components of the multicomponent mixture which inhibit dissolution in the aqueous liquor and, in particular, form a gel on contact with water and/or dissolve slowly are at least predominantly part of the shell substance and have a predeterminable individual particle size.
3. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 and 2, characterized in that its particles are at least substantially spherical and have a particle size (diameter) of preferably 0.5 to 5 mm, more preferably 0.8 to 3 mm and most preferably 1 to 2 mm, the particles of one and the same product batch all being of substantially the same size.
4. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the compacted core material/carrier particle makes up at least 15% by weight, preferably at least 35% by weight and, more preferably, more than 50% by weight, based on the multicomponent mixture as a whole, while the shell substance preferably makes up at least 10% by weight and more preferably at least 20% by weight (based on the mixture as a whole).
5. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the compacted core material inside the particle (carrier particle) in the at least predominant part of the pourable and free-flowing solid material is formed by a single carrier particle which in turn may comprise one or more components and, particularly in the latter case, has been produced by compacting of a multicomponent mixture accompanied and/or followed by conversion into the individual carrier particle.
6. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the multicomponent carrier particle has been produced by compacting processes, such as wet granulation, preferably in the presence of mechanical compacting energy, melt agglomeration, spray agglomeration, more especially in a rotating fluidized bed, roll compacting, but especially by extrusion and related compacting processes, if necessary with integrated conversion into the individual carrier particle.
7. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 6, characterized in that the compacted carrier particle is made up of a number of relatively small particles using a binder soluble even - and in particular - in cold water.
8. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 7, characterized in that the core material/carrier particle is formed at least substantially by water-soluble and/or finely dispersed water-insoluble inorganic and/or organic components of typical detergents, for example builders and/or co-builders, alkalizing agents, heat-stable bleaching agents based on hydrogen peroxide, such as perborate compounds, although ingredients of organic origin, for

example surfactant compounds soluble at least substantially without gelling, more especially corresponding anionic surfactants and/or nonionic surfactants, co-builders, brighteners and the like, can also be part(s) of the core material/carrier particle, preferably in small quantities.

- 5     **9.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 8, characterized in that washing- and cleaning-active enzymes and enzyme preparations are also present as part of the core material/carrier particle, in which case enzyme-containing material is only present in the carrier particle in a small percentage of the solid beads.
- 10    **10.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 9, characterized in that the shell substance adheres directly to the carrier particle and/or is firmly joined to thereto through (a) separating layer(s).
- 15    **11.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 10, characterized in that one or more of the following representatives is/are present as the solid components of the shell substance:
  - dust and/or fines or parts of the core material/carrier particle size-reduced to particle fineness
  - slowly dissolving and/or gelling components and/or multicomponent compounds
  - typical components, including in particular minor components, of detergents providing it is not intended to expose them to the conditions under which the core material/carrier particle is compacted
  - 20    - optionally components dissolving quickly even in cold water for rapidly conditioning the wash liquor and/or the material to be cleaned
  - reactive components for subsequently reacting off with other reactive components of the multicomponent mixture after they have dissolved in the aqueous liquor.
- 25    **12.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 11, characterized in that the solid components of the shell substance are applied to the core material/carrier particle with average particle sizes (sieve values) of < 0.8 mm, preferably 0.6 mm and more preferably < 0.5 mm.
- 30    **13.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 12, characterized in that parts of the multicomponent mixture liquid at room temperature are taken up in the core material/carrier particle and/or in the shell substance, nonionic surfactant compounds - especially from the class of fatty alcohol ethoxylates - preferably being at least predominantly added to the core material/carrier particle.
- 35    **14.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 13, characterized in that the shell substance is applied as a single layer or several layers to the core material/carrier particle.
- 40    **15.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 14, characterized in that other additives for influencing the appearance of the end product, for example dyes, pigments, brighteners and the like, have been added to the shell substance.
- 45    **16.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 15, characterized in that the binder solid at room temperature at least predominantly coats the individual solid components of the shell substance and bonds them together, this bonding of the shell substance particles to one another preferably being so sufficiently stable that there is no significant abrasion of fines under the conditions under which the end product is transported, stored and used.
- 50    **17.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 16, characterized in that the shell substance is applied to and solidified on the core material/carrier particle using the binder by wet agglomeration or granulation or by melt agglomeration or granulation.
- 55    **18.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 17, characterized in that the binder is present in quantities of at most 20% by weight and preferably not more than 10% by weight, expressed as solid substance and based on the sum of core material and shell substance, binder contents of up to 5% by weight, for example from 0.5 to 4% by weight, being preferred.
- 19.** A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 18, characterized in that organic components, especially film-forming organic components, with softening points and/or melting points no lower than 45° and preferably of at least 60°C and, more preferably, at least 75°C, which may even be mixed with auxiliaries, such as dispersants and/or solubilizers, are present as the binder.

20. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 18, characterized in that water-soluble and/or water-dispersible oligomer and/or polymer compounds of synthetic, semisynthetic and/or natural origin are present as the binder.
- 5 21. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 20, characterized in that binders or binder mixtures which are at least partly active ingredients and/or auxiliaries of laundry detergents are used.
22. A multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 21, characterized in that the outer shell of the beads is at least substantially tack-free at room temperature, optionally using fine-particle powdering aids.
- 10 23. A process for the production of the detergent claimed in claims 1 to 22, characterized in that the core material in the form of preformed compacted carrier particle is coated with the fine-particle shell substance by agglomeration or granulation in the presence of the binder in flowable form and the binder is solidified.
- 15 24. A process as claimed in claim 23, characterized in that it is carried out with an aqueous preparation of the binder and subsequent drying or - preferably - with a melt of the binder and subsequent cooling of the coated material.
25. A process as claimed in claims 23 and 24, characterized in that the flowable preparation of the binder is sprayed into the material to be agglomerated or granulated, preferably using a propellant gas.
- 20 26. A process as claimed in claims 23 to 25, characterized in that, where a molten binder is used, an additional hot gas phase is introduced into the material to be agglomerated to establish and optimize the microclimate in the vicinity of the solid surfaces, the temperature of this additional gas phase preferably being above the temperature of the solid material.
- 25 27. A process as claimed in claims 23 to 26, characterized in that, in the case of melt agglomeration, the temperature of the solid material is kept at at most 45 to 60°C and hence at most in the range of the melting temperature of the binder, the temperature of the solid material in the melt agglomeration process preferably being below the melting temperature of the binder.
- 30 28. A process as claimed in claims 23 to 27, characterized in that a multicomponent carrier particle produced by extrusion of the multicomponent mixture at elevated pressures - preferably up to 200 bar and more particularly in the range from 15 to 150 bar - and subsequent granulation and spheronization of the strand-like extrudate or by abrasion-resistant compacting of the relatively fine-particle multicomponent mixture by agglomeration/granulation, optionally using a water-soluble binder, to carrier particle sizes of at least 0.5 mm, preferably of at least 0.6 mm  
35 and more preferably of 0.8 mm or larger is used as the core material.
29. The use of the process claimed in claims 23 to 28 for converting powder-form and/or fine-particle multicomponent mixtures from the field of detergents (starting material), more especially conventional heavy laundry detergents (bulk densities above 600 g/l and more particularly above 700 g/l), into a coarse-particle, abrasion-resistant material free from dust and fines, more particularly in bead form.
- 40 30. The use of the process claimed in claim 29, characterized in that any coarse particles present in the starting material (particle size 0.5 mm or larger, preferably 0.8 mm or larger) are used as the core material and are coated with the finer material as shell substance using a binder and/or a sufficient proportion of the fine-particle material is compacted to the coarse core material/carrier particle and then coated with the rest of the fine-particle material.
- 45 31. The use of the process claimed in claims 29 and 30, characterized in that the compacting of relatively fine material to form the core material/carrier particle is carried out in the absence of shear forces, the bonding of the fine-particle material with a binder soluble even in cold water preferably being carried out with the particular fine particle structure in tact in the compacted core material.
- 50 32. The use of the process claimed in claims 29 to 31, characterized in that starting materials with 45 to 50% by weight of components in the particle size range of the carrier particle are converted into the rounded bead-like material, corresponding amounts of a finer starting material first being work up if necessary to form the compacted carrier particle.
- 55

**Revendications**

1. Détergent et nettoyant à plusieurs composants, apte à former un remblai et fluide présenté sous une forme arrondie à gros grains, en particulier détergent pour textile en forme de perle, qui réunit en outre une haute densité avec une bonne aptitude à la dissolution même dans l'eau froide et qui donne ainsi une liberté accrue de choix des matières de valeur et le cas échéant des additifs, caractérisé en ce qu'il est formé d'une matière résistante à l'usure, dépourvue de poudre et de fines, ayant la structure granulométrique suivante :
  - noyau densifié solide constitué d'une ou plusieurs matières de valeur et/ou d'un ou plusieurs additifs, qui sont solubles et/ou insolubles sous forme de dispersions très fines dans le bain aqueux (matériau du noyau/ grain support)
  - enrobé d'un mélange de matières de valeur et/ou additifs identiques et/ou différents avec - par rapport au diamètre du matériau du noyau/grain support - de plus faibles tailles particulières individuelles (substances d'enrobage)
  - où ces particules de la substance d'enrobage sont liées entre elles avec utilisation simultanée d'un liant organique et/ou inorganique, soluble et/ou dispersable même dans l'eau froide à la température ambiante, et liées à la surface externe du matériau du noyau (liants).
2. Mélange de matières de valeur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composants du mélange de plusieurs corps, empêchant la dissolution dans le bain aqueux, en particulier formant gel en cas d'apport d'eau et/ou qui ne sont solubles que lentement, sont au moins en proportion prédominante un constituant de la substance d'enrobage avec taille particulière individuelle prédéterminable de ces proportions.
3. Mélange de matières de valeur selon la revendication 1 et 2, caractérisé en ce que ces grains ont une forme sphérique au moins approximative, dont la taille (diamètre de la sphère) se situe de préférence à l'intérieur des intervalles suivants : 0,5 à 5 mm, de préférence 0,8 à 3 mm et en particulier 1 à 2 mm, et l'on peut en outre préférer qu'à l'intérieur d'une charge de produit la matière sphérique présente dans sa totalité essentiellement la même taille de sphère.
4. Mélange de matières de valeur selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau du noyau/grain support densifié constitue au moins 15 à 20 % en poids, de préférence au moins 35 % en poids et en particulier plus de 50 % en poids - les pourcentages pondéraux se rapportant toujours à l'ensemble du mélange de plusieurs corps - tandis que la proportion quantitative de la substance d'enrobage s'élève de préférence à au moins 10 % en poids et en particulier à au moins 20 % en poids (les pourcentages étant tels que définis ci-dessus).
5. Mélange de matières de valeur selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le matériau du noyau densifié à l'intérieur de la sphère (grain support), avec une proportion au moins prédominante de la matière solide apte à constituer un remblai et fluide, n'est formé que par un grain support qui de son côté peut être à un ou plusieurs composants et qui en particulier dans ce dernier cas a été fabriqué au moyen d'un procédé de densification d'un mélange de plusieurs matières avec formage simultané et/ou ultérieur pour donner le grain support individuel.
6. Mélange de matières de valeur selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le grain support à plusieurs composants a été fabriqué par des procédés de densification comme une granulation humide, de préférence avec apport compactant simultané d'énergie mécanique, agglomération à l'état fondu, agglomération avec pulvérisation, en particulier en couche fluidisée rotative, compactage par cylindres, mais en particulier par une extrusion et des procédés de densification apparentés - dans la mesure où cela est nécessaire, toujours avec un formage au moulage intégré pour donner le grain individuel.

7. Mélange de matières de valeur selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le grain support densifié est constitué d'une pluralité de plus petites particules avec utilisation simultanée d'un liant, en particulier également soluble dans l'eau froide.

8. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 7, caractérisés en ce que le matériau du noyau/grain support est formé en une proportion au moins substantielle par des composants inorganiques et/ou organiques de détergents et de nettoyants habituels, solubles dans l'eau et/ou insolubles dans l'eau sous une forme très finement dispersée - par exemple des adjuvants et/ou coadjuvants de détergents pour textiles, des agents d'alcalinisation, des agents de blanchiment stables à la température à base de peroxyde d'hydrogène comme des composés de perborate - où également - de préférence à des quantités secondaires - peuvent se trouver des constituants d'origine organique, par exemple des composés tensioactifs au moins largement solubles sans gélification, en particulier des agents tensioactifs anioniques correspondants et/ou des notensides, des coadjuvants, des éclaircissants, etc., comme composant(s) du matériau du noyau/grain support.

9. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'on trouve également des enzymes et des préparations enzymatiques à action de lavage et de nettoyage comme constituant du matériau du noyau/grain support, où l'on peut préférer qu'un matériau contenant une enzyme ne soit présent dans le grain support qu'en une proportion secondaire des billes solides.

10. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la substance d'enveloppe adhère immédiatement au grain support ou soit liée solidement de façon médiate au grain support par l'intermédiaire d'une ou plusieurs couches de séparation.

11. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 10, caractérisés en ce qu'on a comme composants solides de la substance d'enrobage un ou plusieurs des représentant suivants :

- poussières et/ou fines ou selon les cas fractions pulvérisées du matériau du noyau/grain support visant à les rendre plus fines
- composants et/ou composants à plusieurs matières se dissolvant lentement et/ou se gélifiant
- constituants habituels, en particulier également petits composants, des détergents ou nettoyants dans la mesure où ils ne doivent pas être soumis aux conditions de travail de la densification du matériau du noyau/grain support
- le cas échéant également composants rapidement solubles dans l'eau froide pour le conditionnement rapide du bain de lavage et/ou de la matière à nettoyer
- composants réactifs pour la réaction ultérieure avec d'autres constituants réactifs du mélange à plusieurs matières après leur dissolution dans le bain aqueux.

12. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 11, caractérisés en ce qu'on dépose sur le matériau du noyau/grain support les composants solides de la substance d'enrobage ayant des granulométries moyennes (indices de tamisage < 0,8 mm), de préférence inférieures à 0,6 mm et en particulier inférieures à 0,5 mm.

13. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 12, caractérisés en ce que les fractions liquides à la température ambiante du mélange à plusieurs composants sont absorbées dans le matériau du noyau/grain support et/ou dans la substance d'enrobage, où l'on peut préférer ajouter des composés notensioactifs - en particulier de la classe des éthoxylates d'alcool gras - à la proportion au moins prédominante du matériau du noyau/grain support.

14. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 13, caractérisés en ce que la substance d'enrobage est déposée en une ou plusieurs couches sur le matériau du noyau/grain support.

15. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'  
on a ajouté à la substance d'enveloppe d'autres additifs, par exemple pour influencer l'aspect visuel de la matière prête à l'emploi - par exemple des colorants, des pigments, de éclaircissants, ou analogues.
16. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 15, caractérisés en ce que  
le liant solide à la température ambiante enrobe les divers composants solides de la substance d'enrobage en une partie au moins prédominante et les relie entre eux, et ainsi en ce que cette liaison des particules de la substance d'enrobage entre elles est de préférence tellement stable qu'est éliminée toute usure notable des fils dans les conditions de transport, de conservation et d'application de la matière à gros grains prête à l'emploi.
17. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 16, caractérisés en ce que  
la substance d'enrobage est déposée sur le matériau du noyau/grain support avec utilisation du liant dans le cadre d'une agglomération ou selon les cas d'une granulation à l'état humide ou une agglomération ou selon les cas granulation à l'état fondu, et y est solidifiée.
18. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 17, caractérisés en ce que  
le liant est présent à des quantités d'au plus 20 % en poids, de préférence ne dépassant pas 10 % en poids, où l'on peut préférer des teneurs en liant allant jusqu'à 5 % en poids, par exemple entre 0,5 et 4 % en poids - les pourcentages pondéraux étant toujours calculés sous la forme de la substance solide par rapport à la somme du matériau du noyau et de la substance d'enrobage.
19. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 18, caractérisés en ce que  
le liant est formé de composants organiques en particulier filmogènes ayant des points de ramollissement et/ou des points de fusion d'au moins 45°C, de préférence d'au moins 60°C et en particulier d'au moins 75°C, qui peuvent également être mélangés avec des additifs, comme des dispersants et/ou des agents de solubilisation.
20. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 19, caractérisés en ce qu'  
on y trouve comme liants des composés oligomères et/ou polymères solubles dans l'eau et/ou dispersables à l'eau d'origine synthétique, semi-synthétique et/ou naturelle.
21. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 20, caractérisés en ce qu'  
on utilise des liants ou mélange de liants qui sont au moins en partie des matières de valeur et/ou additifs du domaine des détergents pour textiles.
22. Mélanges de matières de valeur selon les revendications 1 à 21, caractérisé en ce que  
l'enveloppe extérieure de la matière sphérique est formée de manière essentiellement dépourvue d'adhérence dans l'intervalle de la température ambiante - le cas échéant avec une utilisation simultanée d'adjuvants de pou-  
drage à grains fins.
23. Procédé de fabrication de détergents et de nettoyeurs selon les revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'  
on agglomère ou selon les cas en ce qu'  
on granule le matériau du noyau sous la forme d'un grain support densifié préformé avec la matière fine de la substance d'enrobage en présence du liant avec enrobage sous une forme de préparation fluide, et en ce qu'on solidifie le liant.
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'  
on travaille avec une préparation aqueuse du liant puis avec un séchage ou avec une masse fondue du liant puis avec un refroidissement de la matière revêtue, cette dernière façon de faire étant préférée.

25. Procédé selon les revendications 23 et 24, caractérisé en ce qu'  
on pulvérise la préparation fluide du liant dans la matière à agglomérer ou selon les cas à granuler, où on travaille de préférence en utilisant simultanément un gaz vecteur.

26. Procédé selon les revendications 23 à 25, caractérisé en ce que  
lors de l'introduction d'une masse fondue de liant avec apport d'une phase gazeuse chaude supplémentaire dans la matière à agglomérer on travaille pour réguler et optimiser le microclimat dans la zone des surfaces solides, la température de cette phase gazeuse supplémentaire se situant de préférence au-dessus de la température de la matière solide.

27. Procédé selon les revendications 23 à 26, caractérisé en ce qu'  
on maintient dans une agglomération à l'état fondu la température de la matière solide au maximum dans un intervalle de 45 à 60°C et ainsi au plus dans l'intervalle de la température de fusion du liant, où on préfère cependant travailler avec des températures de la matière solide dans l'agglomération à l'état fondu qui sont inférieures à la température de fusion du liant.

28. Procédé selon les revendications 23 à 27, caractérisé en ce qu'  
on utilise comme matériau du noyau un grain support à plusieurs composants, qui a été fabriqué par extrusion du mélange à plusieurs composants sous l'action de pression accrues - de préférence des pressions allant jusqu'à 200 bars et en particulier comprises entre 15 et 150 bars - avec granulation ultérieure et arrondissement du produit d'extrusion en particulier en forme de brin, ou par une densification solide du mélange à plusieurs composants à grains plus fins dans la charge au moyen d'une agglomération/granulation - le cas échéant avec utilisation simultanée d'un liant soluble dans l'eau - à des tailles de grain support d'au moins 0,5 mm, de préférence d'au moins 0,6 mm et en particulier égales ou supérieures à 0,8 mm.

29. Application du procédé selon les revendications 23 à 28 à la transformation de mélanges à plusieurs composants pulvérulents et/ou à grain fin du domaine des détergents et de nettoyants (matériau utilisé), en particulier soirs la forme proposée d'un détergent lourd de textile du commerce (densités apparentes supérieures à 600 g/l et en particulier supérieures à 700 g/l), dans une matière à gros grain résistant à l'usure, dépourvue de poussière et de fines, en particulier en forme de perle.

30. Application du procédé selon la revendication 29, caractérisée en ce qu'  
on utilise dans la matière employée le corps à gros grains éventuellement présent (taille particulière égale ou supérieure à 0,5 mm, de préférence égale ou supérieure à 0,8 mm) comme matériau du noyau avec les corps plus fins et/ou en ce qu'on l'enrobe avec les matières plus fines comme substance d'enrobage utilisation simultanée d'un liant, et/ou en ce qu'on densifie solidement une proportion suffisante de la matière fine en un matériau de noyau/grain support à gros grain puis qu'on l'enrobe avec le reste de la matière fine.

31. Application du procédé selon les revendications 29 et 30, caractérisée en ce qu'  
on travaille lors d'une densification solide des fractions les plus fines pour donner au matériau du noyau/grain support sans utilisation supplémentaire de forces de cisaillement, opération dans laquelle on préfère que l'adhésion du matériau fin avec un liant soluble même dans l'eau froide se fasse avec maintien le plus large possible de la structure à grain fin considérée dans le matériau du noyau densifié.

32. Application du procédé selon les revendications 29 à 31, caractérisé en ce qu'  
on soumet les matériaux employés ayant des proportions de corps situées dans l'intervalle de grosseur du grain support d'au moins 45 à 50 % en poids à une transformation pour donner une matière arrondie sphérique sous forme de perle, opération dans laquelle si nécessaire on traite les fractions correspondantes d'un matériau plus fin utilisé pour donner tout d'abord un grain support solidement densifié.