



(11)

EP 1 802 733 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.01.2009 Patentblatt 2009/03

(21) Anmeldenummer: **05781858.5**

(22) Anmeldetag: **08.09.2005**

(51) Int Cl.:
C11D 3/50 (2006.01) **C11D 11/02 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/009650

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/042589 (27.04.2006 Gazette 2006/17)

(54) AUFNAHMEFÄHIGE PARTIKEL

ABSORPTIVE PARTICLES

PARTICULES ABSORBANTES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorität: **15.10.2004 DE 102004050562**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.07.2007 Patentblatt 2007/27

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres
40589 Düsseldorf (DE)**
- **BAUER, Andreas
41564 Kaarst (DE)**
- **HAMMELSTEIN, Stefan
40591 Düsseldorf (DE)**

- **HILSMANN, Jürgen
40589 Düsseldorf (DE)**
- **LAHN, Wolfgang
47877 Willich (DE)**
- **STURM, Mario
51371 Leverkusen (DE)**
- **HARTH, Hubert
40724 Hilden (DE)**
- **KRAUS, Ingrid
40627 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 466 235	WO-A-03/043728
WO-A-20/05105972	CH-A5- 650 017
DE-A1- 10 235 942	DE-A1- 19 855 998
US-B1- 6 207 631	

- [Online] Gefunden im Internet: URL:<http://www.roempp.com/prod/roempp.php>
[gefunden am 2008-02-27]

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln durch Trocknung, insbesondere durch Sprühtrocknung oder Wirbelschichtverfahren, wobei während des Trocknungsprozesses im zu trocknenden Material Kohlendioxid erzeugt wird. Sie betrifft ferner Partikel, welche nach einem solchen Verfahren herstellbar und welche nachbehandelt sind. Sie betrifft außerdem eine Detergenszusammensetzung, welche solche Partikel und zudem Tenside und ggf. weitere Bestandteile enthält sowie ein Verfahren zur Textilwäsche unter Verwendung der Detergenszusammensetzung.

[0002] Riechstoffe, Essenzen und Aromen, welche man insbesondere dann, wenn sie für den Menschen wohlriechend sind, unter dem Begriff der Duftstoffe zusammenfaßt, sind seit jeher menschliches Kulturgut und werden im allgemeinen dazu verwendet, Wohlgerüche zu erzeugen oder unangenehme Gerüche zu überdecken. Ihre Anwendung erfolgt heutzutage in vielen Produkten des täglichen Lebens.

[0003] Eine erhebliche Bedeutung haben beispielsweise auf dem Gebiet der Nahrungs- und Genußmittel die Aromen und Essenzen. Dies sind im allgemeinen konzentrierte Zubereitungen von Geruchsstoffen oder Geschmacksstoffen, die dazu vorgesehen sind, Lebensmitteln einen besseren oder intensiveren Geruch oder Geschmack, zu verleihen. Durch Beigabe von Aromen und Essenzen läßt sich daher die Akzeptanz der Nahrungs- und Genußmittel beim Verbraucher weiter steigern.

[0004] Auch bei Wasch- und Reinigungsmitteln und dergleichen werden häufig Duftstoffe zugesetzt, die zwar in der Regel selbst keine oder nur vergleichsweise geringe reinigende Eigenschaften aufweisen, aber bei den Anwendern ebenfalls die Produktakzeptanz erhöhen, da sowohl die Eigenbeduftung des Produktes, wie auch die Überdeckung störender Nebengerüche aus der Waschlauge, als auch die Textilbeduftung über das Produkt gewünscht sind. Wenn z. B. bei der Textilwäsche Duftstoffe von dem Waschmittel auf das Textil übertragen werden, so nimmt der Verbraucher dies in der Regel sehr positiv wahr und assoziiert mit dem Wohlgeruch der Wäsche deren Sauberkeit, z. B. in dem er feststellt, daß ein Hemd wie frisch gewaschen riecht.

[0005] Bei der Textilwäsche, -behandlung und -nachbehandlung ist es daher heute sehr verbreitet, den Waschmitteln und Nachbehandlungsmitteln bestimmte Mengen an Parfüm zuzumischen, die dazu dienen, der Wasch- oder Spülauge selbst, aber auch dem mit der Wasch- oder Spülauge behandelten Textilgut einen angenehmen Duft zu verleihen. Die Beduftung von Wasch- und Reinigungs- sowie Nachbehandlungsmitteln ist dabei neben Farbe und Aussehen ein wichtiger Aspekt des ästhetischen Produkteindrucks und damit ein bedeutender Punkt bei der Verbraucherentscheidung für oder gegen ein bestimmtes Produkt. Zur Beduftung kann das Parfüm entweder direkt in die Mittel eingearbeitet werden oder in einem zusätzlichen Schritt der Wasch- oder Spülauge zugeführt werden. Der erste Weg legt eine bestimmte Produktcharakteristik fest, beim zweiten Weg kann der Verbraucher über unterschiedliche angebotene Duftvarianten über "seinen" Duft individuell entscheiden, vergleichbar der Wahl eines Eau de Toilettes oder eines Rasierwasser.

[0006] Duftstoff-Formkörper und Verfahren zur Beduftung von Wasch- und Spüläugen sind dementsprechend im Stand der Technik breit beschrieben. So offenbart die DE 41 33 862 (Henkel) Tabletten, die Trägermaterialien, Duftstoffe und gegebenenfalls weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe enthalten, wobei als Trägermaterial Sorbit und zusätzlich 20 bis 70 Gew.-% eines Sprudelsystems aus Carbonat und Säure eingesetzt werden. Diese Tabletten, die beispielsweise dem Nach- und Weichspülgang bei der Textilwäsche in einer Haushaltswaschmaschine zugesetzt werden können, enthalten dabei ca. 3 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Duftstoff. Bedingt durch den hohen Sprengmittelgehalt der Tabletten, sind diese empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und müssen entsprechend geschützt gelagert werden.

[0007] Aus der DE 39 11 363 (Baron Freytag von Loringhoven) ist ein Verfahren zur Herstellung einer mit Duftstoff angereicherten Wasch- oder Spülauge und ein zu diesem Zweck dienendes Duftstoffzugabemittel bekannt. Die Zugabemittel, die in Form von Kapseln oder Tabletten vorliegen, enthalten den Duftstoff zusammen mit einem Emulgator in flüssiger Form (Kapseln) oder an Füll- und Trägerstoffe gebunden (Tabletten), wobei als Trägerstoffe Natrium-Aluminium-Silikate oder Cyclodextine genannt werden. Der Duftstoffgehalt der Kapseln oder Tabletten liegt bei mindestens 1 g, wobei das Volumen der Mittel über 1 cm³ liegt. Bevorzugt sind Tabletten oder Kapseln mit mehr als 2,5 g Duftstoff und einem Volumen von mindestens 5 cm³. Bei der Lagerung müssen derartige Tabletten oder Kapseln mit einer gas- und wasserdichten Umhüllungsschicht versehen werden, um die Inhaltsstoffe zu schützen. Weitergehende Einzelheiten über die Herstellung und die physikalischen Eigenschaften geeigneter Tabletten sind in dieser Druckschrift nicht enthalten.

[0008] Die internationale Anmeldung WO 94/25563 (Henkel-Ecolab) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasch- und reinigungsaktiven Formköpfen unter Anwendung der Mikrowellentechnik, das ohne Hochdruckverpressung arbeitet. Die auf diese Weise hergestellten Formkörper zeichnen sich durch eine extrem hohe Lösegeschwindigkeit bzw. Zerfallsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Bruchfestigkeit aus, ohne daß ein Sprengmittel notwendig ist. Gleichzeitig sind sie lagerstabil und können ohne zusätzliche Vorkehrungen aufbewahrt werden. Es können auf diese Weise auch Formkörper hergestellt werden, die einen für Wasch- und Reinigungsmittel üblichen Gehalt an Parfümölen zwischen 1 und 3 Gew.-% aufweisen. Parfümöle sind in der Regel leicht flüchtig und könnten daher bereits unter Einwirkung der Mikro-

wellenbestrahlung verdampfen. Sollen höhere Anteile an leicht flüchtigen flüssigen Substanzen eingesetzt werden, wird daher ein Zweikomponentensystem, bestehend aus einer mit der Mikrowellentechnik hergestellten Komponente und einer die empfindlichen flüssigen Substanzen enthaltenden Komponenten beschrieben.

[0009] Teilchenförmige Additive zur Beduftung von Waschflotten und zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in den internationalen Patentanmeldungen WO97/29176 und WO97/29177 (Procter & Gamble) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schriften werden poröse Trägermaterialien (z.B. Sucrose im Gemisch mit Zeolith X) mit Parfüm versetzt und schließlich mit einem Coating-Material (Carbohydrate) überzogen und auf die gewünschte Teilchengrößeverteilung gebracht.

[0010] Die deutsche Patentanmeldung DE 197 35 783 A1 (Henkel) beschreibt hochdosierte Duftstoff-Formkörper, die Trägermaterial(ien), 20 bis 50 Gew.-% Duftstoff(e) und gegebenenfalls weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Wirk- und Hilfsstoffe enthalten, wobei die Formkörper nach Abzug der Duftstoffmenge zu mindestens 50 Gew.-% ihres Gewichts aus Fettsäuren und fettsauren Salzen bestehen. Diese Duftstoff-Formkörper eignen sich sowohl zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln als auch zur Beduftung von Textilien in einer Waschmaschine.

[0011] Ein Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine wird in der DE 195 30 999 (Henkel) beschrieben. In diesem Verfahren wird ein duftstoffhaltiger Formkörper, der durch Bestrahlung mit Mikrowellen hergestellt wird, im Klarspülgang einer Waschmaschine verwendet. Die Herstellung der vorzugsweise kugelförmigen Formkörper mit Durchmessern oberhalb von 3 mm und Schüttgewichten bis zu 1100 g/l gelingt nach der Lehre dieser Schrift dadurch, daß man ein Gemisch aus überwiegend wasser-löslichen Trägerstoffen, hydratisierten Substanzen, optional Tensiden und Parfüm in geeignete Formen füllt und mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung sintert. Die Duftstoffgehalte der Formkörper liegen zwischen 8 und 40 Gew.-%, als Trägerstoffe finden Stärken, Kieselsäuren, Silikate und Disilikate, Phosphate, Zeolith, Alkalosalze von Polycarbonsäuren, Oxidationsprodukte von Polyglucosanen sowie Polyasparaginsäuren Verwendung. Eine als wesentlich bezeichnete Voraussetzung des in dieser Schrift beschriebenen Formkörper-Herstellungsverfahrens ist, daß im Gemisch, das mit Hilfe der Mikrowellenstrahlung zu Formkörpern gesintert wird, zumindest teilweise gebundenes Wasser vorliegt, d.h. ein Teil der Ausgangsstoffe in hydratisierter Form vorliegt.

[0012] Die im Stand der Technik genannten Lösungsvorschläge benötigen entweder zusätzliche Sperr- bzw. Hüllschichten, um das Parfüm auf dem Träger zu fixieren, oder sind nicht gleichermaßen zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln und zum direkten Einsatz als alleiniges Duftmittel, beispielsweise für den Klarspülgang in einer Waschmaschine geeignet.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es vor diesem Hintergrund, die Bereitstellung von Partikeln zu ermöglichen, welche größere Duftstoffmengen aufnehmen können und ohne gasdichte Umhüllungsschicht in andere Mittel, wie beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittel, eingearbeitet werden können.

[0014] Gelöst wird diese Aufgabe durch Partikel, wie in Anspruch 1 definiert.

[0015] Mit Pasten sind im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise Festkörperdispersionen in Flüssigkeiten mit sehr flüssiger bis hin zu sehr teigiger, d.h. zäher Konsistenz gemeint. Eine bevorzugte Paste im Sinne dieser Erfindung ist ein Slurry, also eine vorzugsweise wäßrige Aufschlämmung von Feststoffen mit sehr flüssiger bis hin zu breiiger oder pastöser Konsistenz.

[0016] Mit Trocknung ist im weitesten Sinne jede technische Trocknungsmöglichkeit gemeint, mit welcher man Wasser und/oder andere Lösemittel aus den Pasten so weitgehend entfernen kann, so daß am Ende der Trocknung Partikel, d.h. partikuläre Feststoffe anfallen. Feststoffe sind Stoffe mit einer festen äußerer Form. Diese Partikel müssen natürlich nicht gänzlich lösemittelfrei und/oder wasserfrei sein, beispielsweise können sie noch deutliche Mengen Lösemittel und/oder Wasser enthalten, vorzugsweise weisen sie aber Wasseranteile unter 30 Gew.-%, vorteilhafterweise unter 25 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-% auf, jeweils bezogen auf den am Ende der Trocknung anfallenden Feststoff. Der Wassergehalt kann auch tiefer liegen, wenn das gewünscht ist, beispielsweise unter 15 Gew.-% oder unter 10 Gew.-% oder unter 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den am Ende der Trocknung anfallenden Feststoff.

[0017] Zur Trocknung wird den zu trocknenden Produkten vorteilhafterweise Wärme zugeführt. Die Trocknung kann vorzugsweise im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom erfolgen. Nach der Art der Wärmezufuhr werden Kontakttrockner, Konvektionstrockner und Strahlungstrockner unterschieden. Je nach dem im Trockner herrschenden Druck kann in Überdruck-, Normaldruck- und Vakuumtrockner unterteilt werden. Bei der Konvektions-Trocknung wird die Wärme an das zu trocknende Gut überwiegend durch heiße Gase (Luft oder Inertgas) übertragen, was bevorzugt ist. Dafür werden Kanal-, Kammer-, Band-, Schacht-, Wirbelschicht- und Zerstäubungstrockner angewendet, was bevorzugt ist. Bei der Kontakt-Trocknung, welche ebenfalls bevorzugt ist, erfolgt die Wärmeübertragung über Wärmeaustauscher-Flächen. Zu den Kontakttrocknern zählen die Walzen-, Röhren- und Schranktrockner. Etagen-, Teller-, Trommel- und Schauertrockner arbeiten nach beiden Prinzipien der Wärmezufuhr.

[0018] Ein erfindungsgemäß sehr bevorzugtes Trocknungsverfahren ist die Sprühtröcknung. Zur Trocknung ebenso bevorzugt sind Wirbelschichtverfahren.

[0019] Die erfindungsgemäß zu verarbeitende Paste enthält Stoff(e), welche(r) bei erhöhten Temperaturen Kohlendioxid freisetzen, vorzugsweise ausgewählt aus Hydrogencarbonatverbindungen, Zitronensäure und/oder Aconitsäure.

Bei den Hydrogencarbonatverbindungen ist das Natriumhydrogencarbonat bevorzugt.

[0020] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäß zu verarbeitende Paste 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% Zitronensäure, oder 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-% an Hydrogencarbonatverbindung, oder 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% Aconitsäure.

[0021] Es kann auch vorteilhaft sein, Mischungen aus Hydrogencarbonatverbindungen, Zitronensäure und/oder Aconitsäure einzusetzen, wobei die Gesamtmenge einer solchen 50 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-%, vorteilhafterweise 20 Gew.-%, insbesondere aber 10 Gew.-% nicht übersteigen sollte, und wobei eine Mindestgesamtmenge von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% nicht unterschritten werden sollte, jeweils bezogen auf die gesamte Paste.

[0022] Die (Sprüh-)Trocknung wäßriger Zubereitungen von Wertstoffen, die beispielsweise zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind, sowie die Trocknung wäßriger Zubereitungen von Mitteln wie beispielsweise Wasch- und Reinigungsmitteln als solche zur Herstellung entsprechender Mittel in schütt- und rieselfähiger Pulverform, ist ein wohlbekanntes technisches Gebiet. Aus der umfangreichen Fachliteratur sei hier lediglich beispielhaft verwiesen auf K. Masters "Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical 1991, ISBN 0-582-06266-7. Auch die Wirlbelschichttrocknung, welche im Sinne der Erfindung in konventionellen Anlagen durchgeführt werden kann, ist ein wohlbekanntes technisches Gebiet und muß deshalb hier nicht weiter erläutert werden.

[0023] Für die Durchführung des Sprühtrocknungsverfahrens können ebenfalls konventionelle Anlagen verwendet werden, wie sie beispielsweise bereits zur Herstellung konventioneller gesprührter Waschmittelkomponenten oder Waschmittel benutzt werden. Solche Anlagen bestehen üblicherweise aus Türmen von rundem Querschnitt, die im oberen Teil mit ringförmig angeordneten Sprühdüsen ausgestattet sind. Sie verfügen weiterhin über Zuführungsvorrichtungen für die Trockengase sowie Entstaubungsanlagen für die Abluft. Das Trockengas kann zur Gegenstromtrocknung oder Gleichstromtrocknung eingesetzt werden. Bei der sogenannten Gegenstromtrocknung wird das Trockengas in den unteren Teil des Turmes eingeführt und dem Produktstrom entgegengeführt, während bei der Gleichstromtrocknung die Zufuhr der Trockengase im Kopf des Trockenturmes erfolgt. Die Sprühtrocknungsanlage wird mit heißer Luft bzw. heißen Verbrennungsgasen betrieben, die vorzugsweise tangential in den Turm eingeführt werden, wodurch sich eine gewisse Drallwirkung ergibt.

[0024] Der erste Schritt eines Sprühtrocknungsverfahrens besteht gemeinhin in der Herstellung einer wäßrigen Aufschlämmung (Paste, insbesondere Slurry), von mehr oder weniger thermisch stabilen Inhaltsstoffen, die sich unter den Bedingungen der Sprühtrocknung im Regelfall mehrheitlich weder verflüchtigen noch zersetzen. Diese Paste wird dann üblicherweise über Pumpen in den Sprühturm befördert und dort im Kopf desselben in der Regel durch Düsen oder vermöge einer schnell rotierenden Zerstäuberscheibe zu einem feinen Nebel versprüht.

[0025] Dieser Sprühnebel wird mit einem gasförmigen Trocknungsmedium wie vorzugsweise heißer Luft oder einem Inertgas im Gleich- oder Gegenstrom getrocknet. Enthält die Paste sehr temperaturempfindliche Bestandteile, so wird in der Regel die Zufuhr des Trocknungsgases im Gleichstrom von oben betrieben. Beispielsweise um die 250°C bis zu 350°C heiße Luft verdampft dabei das anhaftende Wasser bzw. Lösemittel, so daß die anderen Pasten-Bestandteile am Turmauslaß (Temperaturen vorzugsweise 80-120°C) als Pulver erhalten werden. Das derart sprühtrocknete Pulver kann nun direkt verwendet werden, es kann nachbehandelt werden und es kann mit anderen Komponenten, wie insbesondere auch mit Temperatur-labilen Bestandteilen, wie im Falle der Waschmittel beispielsweise Duftstoffe, vermischt werden.

[0026] Die Wärme des Trocknungsgases, dessen Temperatur vorzugsweise > 100°C, vorteilhafterweise >150°C, in weiter vorteilhafter Weise > 180°C, noch vorteilhafter >200°C beträgt, wobei eine Obergrenze von 400°C, vorzugsweise von 350°C, vorteilhafterweise von 300°C, insbesondere von 250°C nicht überschritten werden sollte, führt dazu, daß nicht nur das anhaftende Wasser bzw. Lösemittel verdampft, sondern daß bei der Trocknung im zu trocknenden Material vorteilhafterweise Kohlendioxid erzeugt wird. Das Kohlendioxid wird dabei von in der Paste enthaltenen Substanzen freigesetzt. Substanzen, welche das Potential haben, unter solchen Bedingungen Kohlendioxid freizusetzen, sind vorzugsweise ausgewählt aus Hydrogencarbonatverbindungen, Zitronensäure und/oder Aconitsäure.

[0027] Überraschend konnte festgestellt werden, daß in solchen Fällen, bei denen während der Trocknung Kohlendioxid freigesetzt wird, Partikel resultieren, welche sich durch ein deutlich erhöhtes Aufnahmevermögen für Duftstoffe auszeichnen. Im Sinne dieser Erfindung umfaßt der Begriff der Duftstoffe die Gesamtheit der Riechstoffe, Aromen, Essenzen, Parfümöl und Parfüms, wobei im weiteren Verlauf diese Begriffe, insbesondere die Termini Duftstoffe und Parfüm, auch synonym verwendet werden. Unter Parfüms versteht man i.d.R. alkoholische Lösungen geeigneter Riechstoffe.

[0028] Das direkte Trocknungsprodukt, insbesondere das direkte Sprühtrocknungsprodukt, ist im Stande, in einem nachfolgenden Behandlungsschritt größere Mengen Duftstoffe aufzunehmen als üblich. Überraschend wurde festgestellt, daß die Rieseleigenschaften derart bedufteter Partikel sehr gut sind. Die Rieseleigenschaften bleiben sogar bei sehr hoher Parfümbeladung sehr gut. Gleicher gilt für die mechanische Stabilität. Es ist überraschend, daß diese bedufteten Partikel auch eine anhaltendere Duftwirkung haben, d.h. die Partikel duften bei zumindest gleicher Duftintensität auch länger als herkömmliche (Sprüh-)Trocknungsprodukte, welche ansonsten analog beduftet wurden.

[0029] Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß sich die Duftnote oder Parfümnote der erfindungsgemäßen Partikel, welche mit Duftstoffen beladen wurde, auch bei längerer Lagerung nicht nachteilig ändert. Oftmals ist es so, daß Parfüm, welches in einem Trägermaterial inkorporiert ist, sich zumindest anteilsweise mehr oder weniger langsam in dem Trägermaterial zersetzt. Diese Zersetzung wird in einer erfindungsgemäßen Partikel dagegen zumindest verzögert. Damit wird durch die Erfindung ein parfümstabilisierender Effekt erzielt. Das gilt besonders auch dann, wenn die Partikel in ein Objekt eingearbeitet wird, wie z. B. in eine Detergensformulierung, welche durch ihre Objekteigenschaft, beispielsweise ihre Alkalität, der Stabilität von Parfüm eher abträglich ist. Hier wirkt sich der parfümstabilisierende Effekt besonders günstig aus.

[0030] Durch den Erfindungsgegenstand stellen sich noch weitere Vorteile ein. Es konnte gefunden werden, daß die erfindungsgemäßen Partikel, nachdem sie mit Parfüm beladen wurden, im Vergleich zu herkömmlichen Partikeln, bei deren Trocknungsprozeß kein Kohlendioxid gebildet wird, zu einem intensiveren Dufterlebnis beim Konsumenten führen bei gleicher Parfümbeladung, beispielsweise dann, wenn man Wäsche mit einer Detergensformulierung wäscht, welche die erfindungsgemäßen Partikel beinhaltet. Es wurde überraschend gefunden, daß der Konsument einen intensiveren Duft der gewaschenen Wäsche wahrnimmt im Vergleich zu Wäsche, die mit einer herkömmlich parfümierten Detergensformulierung gewaschen wurde, auch wenn die enthaltene absolute Menge des Parfüms gleich war. Insofern wird durch die Erfindung ein duftverstärkender Effekt ermöglicht, der die Partikel direkt betrifft, sowie Objekte, in welche diese Partikel eingearbeitet werden, beispielsweise Detergensformulierungen, sowie Dinge, wie z. B. Textilien, welche mit den Objekten (hier: Detergensformulierung) behandelt werden.

[0031] Weiterhin wurde überraschend festgestellt, daß der aus den erfindungsgemäßen Partikeln, welche mit Parfüm beladen wurden, resultierende Duftindruck mittelbar und unmittelbar länger vorhält. "Unmittelbar" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die erfindungsgemäße Partikel über einen längeren Zeitraum duftet als eine ansonsten vergleichbare Partikel, bei der Trocknung jedoch kein CO₂ freigesetzt wurde. "Mittelbar" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß Objekte (z. B. Detergensformulierung), welche die erfindungsgemäße Partikel beinhalten länger duften, und daß sogar bei der Anwendung dieser Objekte (z. B. Detergensformulierung zum Waschen von Textil) die damit behandelte Dinge (hier: gewaschenes Textil) länger duften. Durch die Erfindung wird also ein Duft(eindruck) mit Retard-Wirkung erzielt, wobei sich diese Duft-Retard-Wirkung (also die zeitliche Ausdehnung des Duftindruckes) sowohl auf die Partikel, wie auf die Partikel enthaltenden Objekte, wie auf die mit diesen Objekten behandelten Dinge bezieht.

[0032] Es ist erfindungsgemäß stark bevorzugt, daß sich das Kohlendioxid im zu (sprüh-)trocknenden Gut im wesentlichen erst dann bildet, wenn dieses dem heißen Trockengasstrom ausgesetzt ist. Bevor die Paste also trocknenden Bedingungen unterworfen wird, ist die Paste vorzugsweise im wesentlichen kohlendioxidfrei.

[0033] Im Falle der Sprühtrocknung kann der Trockengasstrom dem zerstäubten Gut entgegengerichtet sein oder, was bevorzugt ist, die gleiche Bewegungsrichtung haben, wie die zu trocknenden Teilchen. Erfindungsgemäß liegt die Temperatur des Gasheizstroms im Falle der Sprühtrocknung bei Eintritt in den Relaxationsraum bei vorzugsweise mindestens 150 °C, vorteilhafterweise sollte eine Temperatur von 350°C aber nicht überschritten werden, wie zuvor schon erwähnt wurde.

[0034] Die Trocknung, insbesondere Sprühtrocknung hat sich nicht nur bei der Herstellung von Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln, sondern auch bei der Herstellung vielfältiger anderer Güter, z.B. von Nahrungsmitteln, wie Trockenmilch, Instantkaffee, Hefe-, Ei-, Fruchtsafttrockenpulver oder anderer Güter wie Holzzucker, Gerbstoffen, Bluttrockenpulver, Polyvinyl- und Polyethylen-Pulver, Leim, Seren bis hin zu pharmazeutischen Präparaten bewährt. Zur Herstellung aller dieser Güter, insbesondere aber von Wasch-, Reinigungs-, Pflege-, Nahrungs-, Genußmitteln sowie pharmazeutischen Präparaten ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet. Bei Nahrungs- und Genußmitteln kann vorteilhafterweise eine sehr hohe Beladung mit Aromen und Essenzen erreicht werden. Bei pharmazeutischen Präparaten kann vorteilhafterweise eine sehr hohe Beladung mit etherischen Ölen oder Flüssigkeiten, insbesondere hydrophober Natur erreicht werden.

[0035] In allen Fällen wird eine Erhöhung des Beladevermögens mit Duftstoffen erzielt, wobei die sehr guten Rieselieigenschaften der Partikel gewahrt bleiben und sich auch die mechanische Stabilität der Partikel nicht verschlechtert und wobei jeweils eine Veränderung der Duftnote bei Lagerung nicht stattfindet.

[0036] Am vorteilhaftesten ist das erfindungsgemäße Verfahren mit Blick auf die Herstellung von Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln, so daß die erfindungsgemäß zu verarbeitende Paste vorzugsweise einen oder mehrere Inhaltsstoffe mitumfaßt, welche üblicherweise in Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln enthalten sein können. Solche Inhaltsstoffe werden weiter unten näher beschrieben.

[0037] Ebenso bevorzugt ist es aber auch, wenn die erfindungsgemäß zu verarbeitende Paste solche Inhaltsstoffe mitumfaßt, welche üblicherweise in Nahrungsmitteln und Genußmitteln, pharmazeutischen Präparaten oder anderen technischen (sprüh-)getrockneten Gütern enthalten sind. Die betreffenden Inhaltsstoffe richten sich dabei nach dem angestrebten Verwendungszweck der Partikel und sind dem Fachmann vertraut oder einschlägigen Nachschlagewerken zu entnehmen, wie z. B. hinsichtlich der Lebensmittel dem "Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen", Band 1 und 2, Wolfgang Frede, 1991, auf das hier im vollen Umfang Bezug genommen wird. Es ist überraschend, daß bei Lebensmitteln und/oder Lebensmittelkomponenten, welche mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt

sind, sich das Aroma nach seiner Beaufschlagung länger als üblich erhalten läßt. Es können also nicht nur größere Mengen an Aroma eingebracht werden, ohne daß sekundäre Partikeleigenschaften wie mechanische Stabilität oder Rieselvermögen beeinträchtigt würden, das eingebrachte Aroma ist auch länger wahrnehmbar.

[0038] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäß zu verarbeitende Paste organisches Trägermaterial, wie es aus dem Stand der Technik insbesondere im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt ist.

[0039] Die erfindungsgemäß zu verarbeitende Paste enthält anorganisches Trägermaterial, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zeolithe, Sulfate, Carbonate, Silikate, Kieselsäure und/oder deren Gemische. Bevorzugte Kombinationen dieser Trägermaterialien hierbei sind die folgenden:

Zeolith-Sulfat, Zeolith-Sulfat-Carbonat, Zeolith-Sulfat-Carbonat-Silikat, Zeolith-Sulfat-Carbonat-Silikat-Kieselsäure, Zeolith-Carbonat, Zeolith-Carbonat-Silikat, Zeolith-Carbonat-Silikat-Kieselsäure, Zeolith-Silikat, Zeolith-Silikat-Sulfat, Zeolith-Silikat-Carbonat, Zeolith-Silikat-Kieselsäure, Zeolith-Kieselsäure, Zeolith-Kieselsäure-Sulfat, Zeolith-Kiesel-säure-Carbonat, Sulfat-Carbonat, Sulfat-Carbonat-Silikat, Sulfat-Carbonat-Silikat-Kiesel-säure, Sulfat-Sili-kat, Sulfat-Kieselsäure, Carbonat-Silikat, Carbonat-Kieselsäure. Das in der Paste enthaltene anorganische Träger-material besteht dabei in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entsprechend zumindest zu 30 Gew.-%, vorzugsweise zumindest zu 40 Gew.-%, insbesondere zumindest zu 60 Gew.-% aus Zeolith, vorzugsweise Zeolith X, Y, A, P, MAP und/oder Mischungen dieser, bezogen auf das gesamte, enthaltene Trägermaterial.

[0040] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäß zu verarbei-tende Paste sowohl organisches wie anorganisches Trägermaterial.

[0041] Der erfindungsgemäß einsetzbare Zeolith ist vorteilhafterweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird bei-spielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Auch Zeolith vom Y-Typ ist bevorzugt. Bevorzugt sind ebenfalls Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P, beispielsweise ein Co-Kristallisat aus den Zeolithen A und X, der Vegobond® AX (Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.).

[0042] Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Zeolithe, wie die vorgenannten, werden nachfolgend weiter beschrie-ben. Besonders geeignete Zeolithe sind Zeolithe vom Faujasit-Typ. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untere-inheit D6R gekennzeichnet sind (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

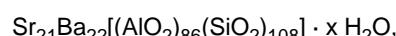
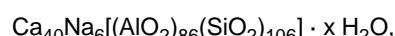
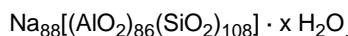
[0043] Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β-Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β-Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der erfindungsgemäß geeigneten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüber hinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel $\text{Na}_{88}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{108}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

[0044] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, welche die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen geeignet, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

[0045] Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß geeignet, wobei vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% der Zeolithe vom Faujasit-Typ sind.

[0046] Die geeigneten Aluminiumsilikate sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

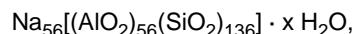
[0047] Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



[0048] in denen x Werte von größer 0 bis 276 annehmen kann. Diese Zeolithe weisen Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å auf.

[0049] Geeignet ist beispielsweise auch der in der europäischen Patentanmeldung EP-A-816 291 beschriebene Zeolith A-LSX, der einem Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A entspricht und in seiner wasserfreien Form die Formel $(M_{2/n}O + M'_{2/n}O) \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$ besitzt, wobei M und M' Alkali- oder Erdalkalimetalle sein können und z eine Zahl von 2,1 bis 2,6 ist. Kommerziell erhältlich ist dieses Produkt unter dem Markennamen VEGOBOND AX von der Firma CONDEA Augusta S.p.A.

[0050] Auch Zeolithe vom Y-Typ sind kommerziell erhältlich und lassen sich beispielsweise durch die Formeln



in denen x für Zahlen von größer 0 bis 276 steht, beschreiben. Diese Zeolithe weisen Porengrößen von 8,0 Å auf.

[0051] Die Teilchengrößen der geeigneten Zeolithe vom Faujasit-Typ liegt dabei im Bereich von 0,1 µm bis zu 100 µm, vorzugsweise von 0,5 µm bis 50 µm und insbesondere von 1 µm bis 30 µm, jeweils mit Standard-Teilchengröße-bestimmungsmethoden gemessen.

[0052] Bevorzugt sind auch die Silikate, insbesondere amorphe Silikate und kristalline Schichtsilikate.

[0053] Erfindungsgemäße Trägermaterialien sind insbesondere auch schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,6 bis 4, vorzugsweise 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Da derartige kristalline Silicate aber in einem Sprühtrocknungsverfahren mindestens teilweise ihre kristalline Struktur verlieren, werden kristalline Silicate vorzugsweise nachträglich zu dem direkten oder nachbehandelten Sprühtrocknungsprodukt zugemischt. 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 δ-Natriumdisilicate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt. Im Handel befinden sich derartige Verbindungen beispielsweise unter der Bezeichnung SKS® (Fa. Clariant). So handelt es sich bei SKS-6® vorwiegend um ein δ-Natriumdisilicat mit der Formel $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$, bei SKS-7® vorwiegend um das β-Natriumdisilicat. Durch Reaktion mit Säuren (z.B. Zitronensäure oder Kohlensäure) entsteht aus dem δ-Natriumdisilicat Kanemit $NaHSi_2O_5 \cdot yH_2O$, im Handel unter den Bezeichnungen SKS-9® bzw. SKS-10® (Fa. Clariant). Von Vorteil kann es auch sein, chemische Modifikationen dieser Schichtsilikate einzusetzen. So kann beispielsweise die Alkalität der Schichtsilikate geeignet beeinflußt werden. Mit Phosphat bzw. mit Carbonat dotierte Schichtsilikate weisen im Vergleich zu dem δ-Natriumdisilicat veränderte Kristallmorphologien auf, lösen sich schneller und zeigen im Vergleich zu δ-Natriumdisilicat ein erhöhtes Calciumbindevermögen. So sind Schichtsilikate der allgemeinen Summenformel $x Na_2O \bullet y SiO_2 \bullet z P_2O_5$ in der das Verhältnis x zu y einer Zahl 0,35 bis 0,6, das Verhältnis x zu z einer Zahl von 1,75 bis 1200 und das Verhältnis y zu z einer Zahl von 4 bis 2800 entspricht in der Patentanmeldung DE-A-196 01 063 beschrieben. Die Löslichkeit der Schichtsilikate kann auch erhöht werden, indem besonders feinteilige Schichtsilikate eingesetzt werden. Auch Compounds aus den kristallinen Schichtsilikaten mit anderen Inhaltsstoffen können eingesetzt werden. Dabei sind insbesondere Compounds mit Cellulosederivaten, die Vorteile in der desintegrierenden Wirkung aufweisen, sowie Compounds mit Polycarboxylaten, z.B. Zitronensäure, bzw. polymeren Polycarboxylaten, z.B. Copolymeren der Acrylsäure, zu nennen.

[0054] Zu den bevorzugten Trägermaterialien gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertröcknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene 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. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertröcknete röntgenamorphe Silikate. Geeignete Trägermaterialien sind weiterhin Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529

und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

[0055] Als Trägermaterial einsetzbare Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus US-A-3,966,629, EP-A-0 026 529 und EP-A-0 028 432 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[0056] Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate, wobei Natrium- und Kaliumcarbonat und insbesondere Natriumcarbonat zu den bevorzugten Ausführungsformen zählen.

[0057] Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind auch die Sulfate, vorzugsweise Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfate, wobei Natrium- und Magnesiumsulfat deutlich bevorzugt sind.

[0058] Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind auch die Kieselsäuren, vorzugsweise die Fällungskieselsäuren, insbesondere die Kieselgele (Silicagele, Kieselsäuregele), welche vorteilhafterweise hydrophob oder hydrophil sind.

[0059] Es konnte gefunden werden, daß solche Slurries, welche zuvor genannte Trägermaterialien enthalten, im erfindungsgemäßen Verfahren zu besonders Parfüm aufnahmefähigen Partikeln führen, deren Stabilität und Rieselvermögen sehr hoch ist und die nicht nur große Mengen an Parfüm aufnehmen können, sondern in denen die Parfümwirkung auch zeitlich länger vorhält.

[0060] Es wurde beobachtet, daß die Dekomposition von Duftstoffen in den erfindungsgemäß hergestellten Partikeln gegenüber vergleichbaren Partikeln stark verlangsamt ist. Selbst bei Einarbeitung der erfindungsgemäßen Partikel in stark alkalische Matrices, sind die im Partikel enthaltenen Duftstoffe überraschend stabil. Es ist problemlos möglich, die erfindungsgemäßen Partikel, welche mit hohen Mengen an Duftstoffen beladen sein können, ohne gasdichte Umhüllungsschicht in andere Mittel, wie beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittel, einzuarbeiten. Da die erfindungsgemäß, mit Duftstoffen beladenen Partikel überdies frei fließend sind und nicht verkleben, gelingt die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel oder vergleichbare Mittel mühelos.

[0061] Die erfindungsgemäß zu verarbeitende Paste kann vorzugsweise auch nichtionisches Tensid enthalten, was einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entspricht. Das nichtionische Tensid ist dabei entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ausgewählt aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, der Alkylphenolpolyglykolether, der alkoxylierten Fettsäurealkylester, der Polyhydroxyfettsäureamide, der Alkylglykoside, der Alkylpolyglucoside, der Aminoxide und/oder der langketigen Alkylsulfoxide.

[0062] Nichtionische Tenside sind in den direkten (sprüh-)getrockneten Produkten allerdings vorzugsweise nur in untergeordneten Mengen vorhanden. Beispielsweise kann ihr Gehalt bis zu 2 oder 3 Gew.-% betragen. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die direkt getrockneten, insbesondere direkt sprühgetrockneten Produkt sogar frei von Niotensiden, d. h. enthalten weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere überhaupt kein nichtionisches Tensid. Zur genaueren Beschreibung der nichtionischen Tenside wird auf die Beschreibung der nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte weiter unten verwiesen.

[0063] Es konnte überraschend festgestellt werden, daß das Vorhandensein von nichtionischem Tensid in der Paste insbesondere in untergeordneten Mengen zu einer weiteren Erhöhung der Aufnahmefähigkeit der im erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden Partikel führt. Vorteilhafterweise ist die Aufnahmefähigkeit der Partikel jedoch dann signifikant höher, wenn Niotensid in einem Nachbehandlungsschritt auf das direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt aufgebracht wird.

[0064] Wenn in der Paste nichtionisches Tensid enthalten ist, dann ist nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zumindest anteilsweise alkoxylierter Alkohol als nichtionisches Tensid enthalten, vorzugsweise in Mengen von zumindest 40 Gew.-%, vorteilhafterweise von zumindest 50 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise von zumindest 60 Gew.-%, in überaus vorteilhafter Weise von zumindest 70 Gew.-%, in noch vorteilhafterer Weise von zumindest 80 Gew.-%, insbesondere von zumindest 90 Gew.-%, in der vorteilhaftesten Weise in Mengen von 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge Niotensid, die in der Paste enthalten ist, wobei es sich vorteilhafterweise um ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole handelt mit vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und vorzugsweise durchschnittlich 1 bis 12 Mol Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, pro Mol Alkohol.

[0065] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Paste anionisches oder kationisches Tensid, vorzugsweise in geringen Mengen, vorteilhafterweise in Mengen von unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 8 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-%, bezogen auf die Paste. Der Einsatz einer solchen geringen Menge an anionischem oder kationischem Tensid vermag es, das Parfümbeladevermögen der resultierenden Partikel noch weiter zu erhöhen. Die resultierenden Partikel sind dennoch frei fließend und verkleben nicht. Das Parfüm wird in den Partikeln stabilisiert und eine Dekomposition der Duftstoffe findet nicht statt oder wird sehr stark verzögert. Besonders geeignete anionische oder kationische Tenside werden weiter unten beschrieben.

[0066] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Partikel, welche nach einem erfindungsgemäßen Verfahren

herstellbar ist, wobei die Partikel des direkten (Sprüh-)Trocknungsproduktes nachbehandelt ist. Die direkt aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Partikel wird als Partikel des direkten (Sprüh-)Trocknungsproduktes bezeichnet. Eine solche kann erfindungsgemäß nachbehandelt sein, was vorteilhaft ist. Dabei kann die Nachbehandlung sowohl mit festen als auch mit fließfähigen oder sprühbaren Stoffen als auch kombiniert erfolgen. Unter Nachbehandlung mit festen Stoffen ist z. B. das Abpudern der Partikel mit sehr feinpartikulären Stoffen zu verstehen. Unter Nachbehandlung mit fließfähigen oder sprühbaren Stoffen, ist z. B. das Imprägnieren (vorzugsweise Durchtränken) der Partikel mit einer Flüssigkeit, wie beispielsweise Parfüm, zu verstehen. Vorzugsweise wird zuerst mit den flüssigen, danach mit den festen Stoffen nachbehandelt. Unter Nachbehandlung ist auch das mechanische Verrunden der Partikel zu verstehen.

[0067] Die Nachbehandlung durch Verrundung stellt eine erfindungsgemäß bevorzugte Maßnahme dar. Die Verrundung des direkten (Sprüh-)Trocknungsproduktes kann in einem üblichen Verrunder erfolgen. Vorzugsweise beträgt die Verrundungszeit dabei nicht länger als 4 Minuten, insbesondere nicht länger als 3,5 Minuten. Verrundungszeiten von maximal 1,5 Minute oder darunter sind insbesondere bevorzugt. Durch die Verrundung wird eine weitere Vereinheitlichung des Komspektrums erreicht.

[0068] Das erfindungsgemäß hergestellte direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt kann man vorteilhafterweise vor dem (fakultativen) Verrunden insbesondere mit nichtionischen Tensiden und Parfüm bzw. Zubereitungsformen, welche diese Inhaltsstoffe enthalten, vorzugsweise mit Mengen bis zu 40 Gew.-% Aktivsubstanz, insbesondere mit Mengen von 2 bis 35 Gew.-% Aktivsubstanz, jeweils bezogen auf das nachbehandelte Produkt, in an sich üblicher Weise, vorzugsweise in einem Mischer oder ggf. einer Wirbelschicht, nachbehandeln. Es ist bevorzugt, wenn dabei das direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt zuerst mit Niotensid imprägniert wird und hernach mit Parfüm beladen wird. Selbstverständlich kann das direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt aber auch sofort mit Parfüm beladen werden, d. h. die Imprägnierung mit Niotensid entfällt. Ebenso kann das direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt auch mit einer Zubereitung, welche ein Gemisch aus Niotensid sowie Parfüm und ggf. weiteren Bestandteilen ist, nachbehandelt werden.

[0069] Die erfindungsgemäß hergestellte Partikel sind mit nichtionischen Tensiden und/oder Parfüm bzw. Zubereitungsformen, welche diese Inhaltsstoffe enthalten, nachbehandelt.

[0070] Dabei ist das nichtionische Tensid vorzugsweise gewählt aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, der Alkylphenolpolyglykolether, der alkoxylierten Fettsäurealkylester, der Polyhydroxyfettsäureamide, der Alkylglykoside, der Alkylpolyglucoside, der Aminoxide und/oder der langketigen Alkylsulfoxide.

[0071] Es ist ferner bevorzugt, daß das zur Nachbehandlung eingesetzte nichtionische Tensid alkoxylierten Alkohol umfaßt, wobei es sich vorteilhafterweise um ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole handelt mit vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und vorzugsweise durchschnittlich 1 bis 12 Mol Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, pro Mol Alkohol.

[0072] Insbesondere kann man das erfindungsgemäß hergestellte direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt vorzugsweise nach dem (fakultativen) Verrunden und/oder (fakultativen) Nachbehandeln mit fließfähigen oder sprühbaren Substanzen mit Feststoffen, vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des nachbehandelten Mittels, nachbehandeln, d. h. abpudern. Unerwarteterweise sind jedoch die erfindungsgemäß hergestellten Partikel selbst dann nicht klebrig, wenn sie einen hohen Beladungsgrad Parfüm oder ähnliches enthalten, so daß eine Abpuderung vorteilhafterweise sogar ganz entfallen kann.

[0073] Als Feststoffe zur Abpuderung lassen sich vorzugsweise Hydrogencarbonat, Carbonat, Zeolith, Kieselsäure, Citrat, Harnstoff oder Mischungen aus diesen, insbesondere in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des nachbehandelten Produkts, verwenden. Die Nachbehandlung läßt sich in vorteilhafter Weise in einem Mischer und/oder mittels Verrunder durchführen.

[0074] In einem bevorzugten Nachbehandlungsschritt ist es möglich, das direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt mit einem Feststoff, beispielsweise Kieselsäuren, Zeolith, Carbonate, Hydrogencarbonate und/oder Sulfate, Citrate, Harnstoff oder Mischungen aus 2 oder mehreren der genannten Substanzen abzupudern. Dies kann entweder direkt nach dem Verlassen des direkten Sprühtrocknungsprodukts aus dem Turm in einem Mischer oder aber im Verrunder erfolgen.

[0075] In einer sehr bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt mit nichtionischen Tensiden, die beispielsweise auch optische Aufheller und/oder Hydrotrope enthalten können sowie mit Parfüm, bzw. Zubereitungsformen, welche diese Inhaltsstoffe enthalten können, nachbehandelt. Vorteilhafterweise wird dabei zuerst mit den nichtionischen Tensiden und danach erst mit dem Parfüm nachbehandelt. Vorzugsweise werden diese Inhaltsstoffe oder Zubereitungsformen, welche diese Inhaltsstoffe enthalten, in flüssiger, geschmolzener oder pastöser Form auf das direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt aufgebracht. Vorteilhafterweise werden die direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukte mit bis zu 40 Gew.-% Aktivsubstanz der genannten Inhaltsstoffe nachbehandelt. Die Mengenangabe ist bezogen auf das nachbehandelte Produkt. Dabei ist es bevorzugt, daß die Nachbehandlung mit den hier genannten Substanzen in einem üblicher Mischer erfolgen. Derart nachbehandelte Produkte können ein Schüttgewicht von 300 bis 1000 g/l, vorzugsweise von 450 bis 850 g/l, insbesondere von 500 bis 750 g/l aufweisen.

[0076] Überraschend und unerwartet ist, daß durch derartige Maßnahmen die Rieselfähigkeit des Produkts nicht beeinträchtigt wird. Ausgehend von einem direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukt bleibt auch bei Nachbehandlung dieses Produkts mit beispielsweise bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf das nachbehandelte Produkt, nichtionischem Tensid und

Parfum das Rieselvermögen im wesentlichen konstant.

[0077] Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dem direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukt im Zuge der Nachbehandlung also nichtionisches Tensid zugeführt. Vorzugsweise werden alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis

5 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 O-xoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Palmkem-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 10 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise $C_{12}\text{-}C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, $C_9\text{-}C_{11}$ -Alkohole mit 7 EO, $C_{13}\text{-}C_{15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus $C_{12}\text{-}C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte 15 Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0078] Überraschenderweise konnte gefunden werden, daß gerade die alkoxylierten Alkohole sehr vorteilhaft sind, um die Parfümaufnahmefähigkeit der Partikel weiter zu maximieren, die Stabilität des Parfüms in der Partikel zu begünstigen und den genannten Duft-Retard-Effekt sowie den duftverstärkenden Effekt zu fördern.

20 [0079] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei zur Nachbehandlung besonders geeigneten nichtionischen Tensiden um eine Mischung von zumindest zwei unterschiedlichen Niotensiden, vorzugsweise von zumindest zwei unterschiedlichen alkoxylierten, vorteilhafterweise ethoxylierten, insbesondere primären Alkoholen, wobei das Unterscheidungsmerkmal in Bezug auf die alkoxylierten Alkohole vorzugweise im Alkoxylierungsgrad liegt.

25 [0080] Liegt in dieser Mischung von zumindest zwei unterschiedlichen Niotensiden zumindest ein alkoxylierter, vorzugsweise ethoxylierter Alkohol mit einem Alkoxylierungsgrad kleiner 7, vorteilhafterweise nicht größer als 6, weiter vorteilhaft nicht größer als 5, insbesondere nicht größer als 4,5 und zumindest ein weiterer alkoxylierter, vorteilhafterweise ethoxylierter Alkohol mit einem Alkoxylierungsgrad von zumindest 7 vor, dann handelt es sich um eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

30 [0081] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt dabei das Verhältnis von niedriger alkoxyliertern Alkohol zu höher alkoxyliertern Alkohol im Bereich von 5:1 bis 1:5, vorzugsweise von 4:1 bis 1:4, vorteilhafterweise 3:1 bis 1:3, insbesondere 2:1 bis 1:2.

35 [0082] Bevorzugt können aber auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl von 1 bis 10; vorzugsweise liegt x bei 1,1 bis 1,4.

40 [0083] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit 45 durchschnittlich 5 bis 12 EO.

45 [0084] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminioxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminioxid, 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.

50 [0085] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird bei der Nachbehandlung alkoxylierter Alkohol als nichtionisches Tensid eingesetzt, vorzugsweise in Mengen von zumindest 40 Gew.-%, vorteilhafterweise von zumindest 50 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise von zumindest 60 Gew.-%, in überaus vorteilhafter Weise von zumindest 70 Gew.-%, in noch vorteilhafterer Weise von zumindest 80 Gew.-%, insbesondere von zumindest 90 Gew.-%, in der vorteilhaftesten Weise in Mengen von 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge Niotensid, welches im Zuge der Nachbehandlung zugeführt wird.

55 [0086] Ein erfindungsgemäßes Partikel enthält anorganisches Trägermaterial in einer Gesamtmenge von mindestens 30 Gew.-% bezogen auf das gesamte Partikel, Parfüm, welches auf/in dem Trägermaterial ad/absorbiert ist, sowie zumindest 0,5 Gew.-% an nichtionischem Tensid, bezogen auf das gesamte nachbehandelte Partikel.

[0087] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge des in/auf dem Trägermaterial einer erfindungsgemäßen Partikel ab/adsorbierten Parfüms wenigstens 5 Gew.-%, vorteilhafterweise mehr als 10 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise mehr als 15 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte nachbehandelte Partikel.

5 **[0088]** Weitere denkbare Zusätze, insbesondere für die Nachbehandlung der Produkte, sind Schauminhibitoren, wie zum Beispiel schauminhibierendes Paraffinöl oder schauminhibierendes Silikonöl, beispielsweise Dimethylpolysiloxan. Auch der Einsatz von Mischungen dieser Wirkstoffe ist möglich. Als bei Raumtemperatur feste Zusatzstoffe kommen, insbesondere bei den genannten schauminhibierenden Wirkstoffen, Paraffinwachse, Kieselsäuren, die auch in bekannter Weise hydrophobiert sein können, und von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleitete Bisamide in Frage.

10 **[0089]** Für den Einsatz in Frage kommende schauminhibierende Paraffinöle, die in Abmischung mit Paraffinwachsen vorliegen können, stellen im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise den Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder den Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Paraffine mit weniger als 17 C-Atomen sind erfindungsgemäß weniger brauchbar, ihr Anteil im Paraffinölgemisch sollte daher so gering wie möglich sein und liegt vorzugsweise unterhalb der mit üblichen analytischen Methoden, zum Beispiel Gaschromatographie, signifikant messbaren Grenze. Vorzugsweise werden Paraffine verwendet, die im Bereich von 20°C bis 70°C erstarrten. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigen Paraffinölen enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40°C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40°C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60°C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Dies hat zur Folge, daß die Paraffine bei Temperaturen bis hinunter zu mindestens 70°C, vorzugsweise bis hinunter zu mindestens 60°C fließfähig und pumpbar sind. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110°C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffine können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

15 **[0090]** Die Paraffinöle können bei Raumtemperatur feste Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkyldiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten, enthalten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin 1,3-Propylenediamin, Tetramethylenediamin, Pentamethylenediamin, Hexamethylenediamin, p-Phenylenediamin und Toluylenediamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylenediamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylenediamin, Bis-palmitoyl-ethylenediamin, Bis-stearoyl-ethylenediamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylenediamins.

20 **[0091]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die genannten Schauminhibitoren auch in dem direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukt enthalten sein.

25 **[0092]** Ein erfindungsgemäßes, nachbehandeltes Partikel enthält

- 30 a) Trägermaterial, vorzugsweise anorganisches Trägermaterial, in Mengen von mindestens 30 Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%
 b) Parfüm in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 35 Ges.-%
 c) nichtionisches Tensid in Mengen von 0,5 - bis 5 Gew.-%

35 sowie optional weitere Bestandteile.

40 **[0093]** Bei den weiteren Bestandteilen kann es sich vorteilhafterweise um typische Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittel handeln. Erfindungsgemäß herstellbare Partikel, welche insbesondere zur Verwendung in oder als Wasch- und Reinigungsmittel vorgesehen sind, können typische Inhaltsstoffe, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend wasch-, pflege und/oder reinigungsaktive Substanzen wie Tenside, Buildersubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler und/oder Klarspüler, sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten, welche nachfolgend eingehende beschrieben werden. Die beschriebenen und alle weiteren geeigneten üblichen Inhaltsstoffe können direkt im (sprüh-)getrockneten Produkt enthalten sein, vorzugsweise aber auch im Zuge einer Nachbehandlung auf die Partikel aufgebracht werden. Genauso können die Partikel mit Komponenten, welche solche und/oder andere übliche Inhaltsstoffe enthalten, zusammengemischt werden.

45 **[0094]** Als anionische Tenside werden vorzugsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken-

und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-onoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfocettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet. Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die

5 Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

10 [0095] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12-C₁₈}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10-C₂₀}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin 15 bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauberhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12-C₁₆}-Alkylsulfate und C_{12-C₁₅}-Alkylsulfate sowie C_{14-C₁₅}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

20 [0096] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden insbesondere in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, insbesondere Reinigungsmittel, eingesetzt.

25 [0097] Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfovbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

30 [0098] Der Gehalt der Mittel, vorzugsweise Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Partikel, insbesondere die nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte, enthalten, an den genannten anionischen Tensiden 35 beträgt vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, wobei Konzentrationen oberhalb von 10 Gew.-% und sogar oberhalb von 15 Gew.-% besondere Bevorzugung finden, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Die erfindungsgemäßen Partikel als solche, insbesondere das nachbehandelte (Sprüh-)Trocknungsprodukt, enthält dagegen vorzugweise nur geringe Mengen an Anionentensid, vorteilhafterweise weniger als 10 Gew.-%. In weiter vorteilhafter Weise weniger als 8 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen 40 auf die erfindungsgemäße Partikel, insbesondere das nachbehandelte (Sprüh-)Trocknungsprodukt.

45 [0099] Zusätzlich können Seifen enthalten sein. Geeignet sind insbesondere 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. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Partikel, insbesondere der nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte an Seifen beträgt vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Partikel, insbesondere das nachbehandelte (Sprüh-)Trocknungsprodukt.

50 [0100] Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanol-amin, vorliegen. Vorzugsweise liegen sie in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Anionische Tenside und Seifen können auch in situ hergestellt werden, indem in die (sprüh-)zu trocknende Zusammensetzung die Anionentensidsäuren und gegebenenfalls Fettsäuren eingebracht werden, welche dann durch die Alkaliträger in der (sprüh-)zu trocknenden Zusammensetzung neutralisiert werden.

55 [0101] Als Builder wirken beispielsweise erfindungsgemäße Träger, wie Zeolithe oder Silikate. Neben den Trägern mit Builderwirkung können weitere Builder enthalten sein.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriposphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Füllungsmittel für Kalksalze wirken. Phosphate werden überwiegend in maschinellen Geschirrspülmitteln, teilweise aber auch noch in Waschmitteln eingesetzt.

[0102] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (HPO_3)_n und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0103] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

[0104] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm⁻³, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0105] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P₂O₅) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P₂O₅) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Trinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0106] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm⁻³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm⁻³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Beide Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Trinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischen Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtbildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm⁻³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0107] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0108] Das technisch wichtige Pentanatriumtriposphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H₂O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO-[P(O)(ONa)-O]}_n\text{-Na}$ mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriposphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriposphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriposphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P₂O₅, 25% K₂O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0109] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus

diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0110] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritoliessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycidiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0111] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Zitronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0112] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0113] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0114] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekulmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 8000 g/mol, beispielsweise 4500 oder 8000, aufweisen, bevorzugt sein.

[0115] Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren werden in der Folge ausführlich beschrieben.

[0116] Geeignet sind weiterhin copolymerre Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

[0117] Der Gehalt der direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukte an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, wobei aus Kostengründen vor allem Gehalte von maximal 10 Gew.-% Anklang finden.

[0118] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0119] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0120] Weitere bevorzugte Copolymeren weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

[0121] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0122] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0123] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem

Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0124] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0125] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethyldiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethyldiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glyceridisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen bei zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukten zwischen 3 bis 15 Gew.-%.

[0126] Als weitere Cobuilder, die zusammen mit Phosphonaten, aber auch als partieller bis vollständiger Ersatz für Phosphonate enthalten sein können, kommen Iminodisuccinate (IDS) und deren Derivate, beispielsweise Hydroxyiminodisuccinate (HIDS), in Betracht. Es ist schon seit einigen Jahren bekannt, daß diese Rohstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln als Cobuilder eingesetzt werden können. So wird der Einsatz von HIDS in Wasch- und Reinigungsmitteln bereits in den Patentanmeldungen WO 92/02489 und DE 43 11 440 beschrieben. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 757 094 ist der vorteilhafte Einsatz von Iminodisuccinaten in Kombination mit Polymeren, die wiederkehrende Succinyleinheiten aufweisen, bekannt. In jüngerer Zeit wurde entdeckt, daß IDS- oder HIDS-haltige Mittel positiv zum Farberhalt von Textilien beitragen können.

[0127] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0128] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetrannatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethyldiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0129] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder in den erfindungsgemäßen Partikeln, insbesondere in den direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukten enthalten sein.

[0130] Zur Mitverwendung bei der erfindungsgemäßen (Sprüh-)Trocknung kommen insbesondere auch Komponenten aus den Klassen der Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), der Neutralsalze und der textilweichmachenden Hilfsmittel in Betracht sowie andere übliche Waschmittelbestandteile

[0131] 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, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukte eingesetzt.

[0132] Geeignete Weichmacher sind beispielsweise quellfähige Schichtsilikate von der Art entsprechender Montmorillonite, beispielsweise Bentonit.

[0133] Der Gehalt an Wasser im direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukt beträgt vorzugsweise 0 bis weniger als 25 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, wobei Werte von maximal 15 Gew.-% besondere Bevorzugung finden. Nicht miteingerechnet wurde hierbei das an gegebenenfalls vorhandene Aluminosilikate wie Zeolith anhaftende Wasser.

[0134] Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom

Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Zitronellal, Zitronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxizitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Zitronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0135] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Parfüm ein Parfümfixativ, vorzugsweise in Form von Diethyl-phthalaten, Moschus(derivaten) sowie Mischungen dieser, wobei die Fixativmenge vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, vorteilhafterweise 2 bis 50 Gew.-%, noch vorteilhafter 10 bis 45 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% der gesamten Parfümmenge beträgt.

[0136] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Partikel eine Viskosität von Flüssigkeiten, insbesondere von Parfüm erhöhendes Mittel, vorzugsweise PEG (Polyethylenglykol), vorteilhafterweise mit einem Molekulargewicht von 400 bis 2000, wobei das die Viskosität erhöhende Mittel in bevorzugter Weise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhafterweise von 0,15 bis 10 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise von 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,25 bis 3 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf die Partikel.

[0137] Bevorzugt ist es, wenn die zugefügten Duftstoffe auch solche Systeme umfassen, welche eine Retardwirkung bezüglich der Duftstofffreisetzung haben. Solche Systeme sind dem Stand der Technik zu entnehmen. In diesem Zusammenhang sei besonders auf die Klasse der Kieselsäureester verwiesen, insbesondere auf jene System, wie sie in den europäischen Anmeldungen EP 1112273 und EP 1263405 (beide Henkel), auf welche hier in vollständigem Umfang bezug genommen wird, offenbart werden. Diese Kieselsäureester zeichnen sich u. a. durch eine langanhaltende Duftstofffreisetzung aus und bewirken überdies eine Verlängerung der Duftwirkung von anderen Duftstoffen. Die europäischen Patentanmeldungen EP 0 998 911, EP 0 982 313 und EP 0 982 022 der General Electric, auf welche hier in vollständigem Umfang bezug genommen wird, beschreiben nicht flüchtige, polymere, copolymerne oder oligomere Siloxane, in denen ein oder mehrere organische Substituenten von bestimmten Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ester abgeleitete Reste sind, die sowohl den Siloxanen als solchen als auch Zusammensetzungen, in die man die entsprechenden Siloxane einarbeitet, bestimmte vorteilhafte Eigenschaften verleihten. Handelt es sich bei diesen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ester, um duftende Verbindungen wie z. B. para-Anisalkohol, Safranal, Carvon, Zitronellylester, um nur je 1 Beispiel für einen solchen Alkohol, Aldehyd, Keton oder Ester zu nennen, so sind die betreffenden Siloxane ebenfalls im Hinblick auf eine langanhaltende Duftstofffreisetzung sehr vorteilhaft.

[0138] Die direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukte und/oder die oben beschriebenen nachbehandelten Produkte können in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung mit weiteren Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln aufbereitet, insbesondere vermischt, werden, wobei es von Vorteil ist, daß Bestandteile zugemischt werden können, die der (Sprüh-)Trocknung nicht zugänglich sind. Aus dem breiten Stand der Technik ist allgemein bekannt, welche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln nicht der (Sprüh-)Trocknung zugänglich sind und welche Rohstoffe üblicherweise zugemischt werden. Insbesondere Hochtemperatur-sensitive Mischungsbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln werden zugemischt, wie Bleichmittel auf Basis von Per-Verbindungen, Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren, Enzyme beispielsweise aus den Klassen der Proteasen, Lipasen, Cellulasen und/oder Amylasen, beziehungsweise aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wobei Kombinationen von 2 oder mehreren der Enzymklassen besonders bevorzugt sind, Schauminhibitory in gegebenenfalls granularer und/oder compoundierter Form, Parfüme, temperaturempfindliche Farbstoffe und dergleichen. Diese können zweckmäßigerweise mit den zuvor getrockneten Zusammensetzungen und gegebenenfalls nachbehandelten Produkten vermischt werden.

[0139] Ebenfalls nachträglich zugemischt werden können UV-Absorber, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate wie sie beispielsweise in der EP 0728749 A beschrieben werden und kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex

Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher, wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoësäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazole (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo (5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

[0140] Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise von 5 bis 50 nm und insbesondere von 15 bis 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

[0141] Die UV-Absorber werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt, bezogen auf das gesamte resultierende Mittel. In Ausnahmefällen können sie auch in dem direkten (Sprüh-)Trocknungsprodukt enthalten sein.

[0142] Es können aber auch andere Bestandteile, beispielsweise sogenannte Sprenkel, welche sich durch ihre Farbe und/oder ihre Form von dem Aussehen der direkten und/oder nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte abheben. Die Sprenkel können einmal ein ähnliches bis identisches Komspektrum wie die direkten und/oder nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte sowie dieselbe Zusammensetzung, aber eine andere Farbe aufweisen. Ebenso ist es möglich, daß die Sprenkel dieselbe Zusammensetzung wie die direkt und/oder nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte aufweisen, nicht angefärbt sind, aber eine andere Form aufweisen. Letztendlich ist es aber bevorzugt, daß Sprenkel, welche dieselbe Zusammensetzung wie die direkten und/oder nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte aufweisen, sich von letzteren in der Farbe und gegebenenfalls zusätzlich in ihrer Form unterscheiden. In diesen Fällen sollen die Sprenkel lediglich dazu beitragen, das Aussehen der fertigen Wasch- und Reinigungsmittel noch attraktiver zu gestalten.

[0143] In einer weiteren und durchaus bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen allerdings die Sprenkel eine andere chemische Zusammensetzung auf als die direkten und/oder nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte. Gerade hier kann aufgrund einer anderen Farbe und/oder einer anderen Form der Endverbraucher darauf hingewiesen werden, daß bestimmte Inhaltsstoffe für bestimmte Zwecke, beispielsweise Bleich- oder Pflegeaspekte im Endprodukt enthalten sind. Diese Sprenkel können nicht nur kugelförmig bis stäbchenförmig sein, sie können auch ganz andere Figuren darstellen.

[0144] Die zugemischten Sprenkel oder aber auch andere Inhaltsstoffe können beispielsweise sprühgetrocknet, agglomeriert, granuliert, pelletiert oder extrudiert sein. Im Hinblick auf Extrusionsverfahren wird hier insbesondere auf die Offenbarungen in dem europäischen Patent EP 0486592 B1 und die internationale Patentanmeldung WO 98/12299 verwiesen. Da es ein Vorteil der direkten und/oder nacherfindungsgemäß nachbehandelten (Sprüh-)Trocknungsprodukte ist, daß sie eine hervorragende Lösegeschwindigkeit auch bei relativ kaltem Wasser von 30 °C beinhalten, ist es natürlich bevorzugt, diesen derartige weitere Inhaltsstoffe und/oder Rohstoffe zuzumischen, die ebenfalls eine hervorragende

Lösegeschwindigkeit aufweisen. Daher werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Rohstoffe zugesetzt, die nach der Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 99/28433 hergestellt wurden.

[0145] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit in einer weiteren Ausführungsform ein Lebens-, Wasch- und Reinigungsmittel (Detergenszusammensetzung) oder Pflegemittel, daß das erfindungsgemäß direkte (Sprüh-)Trocknungsprodukt und/oder erfindungsgemäß nachbehandeltes Produkt, vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 99,5 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise von 1 bis 95 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise von 5 bis 90 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 30 bis 60 Gew.-% sowie weitere zugemischte Bestandteile enthält. Diese weiteren Bestandteile enthalten vorteilhafterweise 0,01 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 85 Gew.-%, noch vorteilhafter 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 22 Gew.-% an Tensid(e), bezogen auf die gesamte Menge dieser weiteren zugemischten Bestandteile.

[0146] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Detergenszusammensetzung (Wasch- und Reinigungsmittel), enthaltend:

- (a) erfindungsgemäß Partikel,
- 15 (b) 0,01 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 85 Gew.-%, vorteilhafterweise 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 22 Gew.-% zusätzlicher Tensid(e)

sowie optional weitere Bestandteile.

[0147] Im folgenden werden weitere geeignete Inhaltsstoffe eines erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, wobei diese Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Partikeln und/oder in den Zumischkomponenten enthalten sein können. Vorzugsweise setzt sich ein erfindungsgemäßes Wasch- und Reinigungsmittel aus Zumischkomponenten und den erfindungsgemäßen Partikeln zusammen.

[0148] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0149] In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnen sich erfindungsgemäß Wasch- und Reinigungsmittel dadurch aus, daß sie Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat und/oder Halogenbleichmittel in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels, enthalten.

[0150] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten sein. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenethylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexa-hydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0151] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0152] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus latus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulasehaltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0153] Wasch- und Reinigungsmitteln gemäß der Erfindung enthalten gemäß einer besonders bevorzugten Ausfüh-

rungsform noch weitere Additive, wie sie aus dem Stand der Technik als Additive für Wasch- und Reinigungsmittelbekannt sind. Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß verwendeter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilben-disulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der MorpholinoGruppe eine Diethanol-amino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole in den erfindungsgemäßen Waschmittel-Zubereitungen enthalten sein, z. B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0154] Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, können ebenfalls zu den relevanten Inhaltsstoffen zählen. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Zitronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate. Alle genannten Desintegrationshilfsmittel sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0155] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

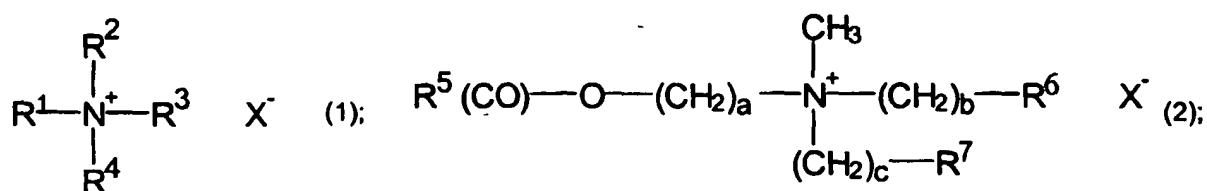
[0156] Ein erhöhter Tragekomfort gewaschener Kleidung kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich ebenfalls als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

[0157] Zur Pflege der Textilien und zur Verbesserung der Textileigenschaften wie einem weicheren "Griff" (Avivage) und verringelter elektrostatischer Aufladung (erhöhter Tragekomfort) können die erfindungsgemäßen Mittel Weichspüler bzw. Avivagemitte enthalten. Bevorzugt sind quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei hydrophoben Resten, wie beispielsweise das Disteraryldimethylammoniumchlorid, welches jedoch wegen seiner ungenügenden biologischen Abbaubarkeit zunehmend durch quartäre Ammoniumverbindungen ersetzt wird, die in ihren hydrophoben Resten Estergruppen als Sollbruchstellen für den biologischen Abbau enthalten (Esterquats).

[0158] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhalten die Additive Avivagemitte, vorzugsweise kationische Tenside, insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen.

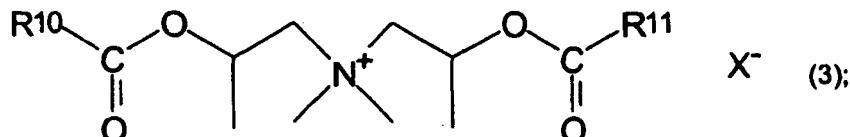
[0159] In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel dadurch aus, daß sie Avivagemitte, vorzugsweise kationische(s) Tensid(e), insbesondere alkylierte quartäre Ammoniumverbindungen von denen mindestens eine Alkylkette durch eine Estergruppe und/oder Amidogruppe unterbrochen ist, in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels, enthält.

[0160] Geeignete Beispiele sind quartäre Ammoniumverbindungen der Formeln (1) und (2),



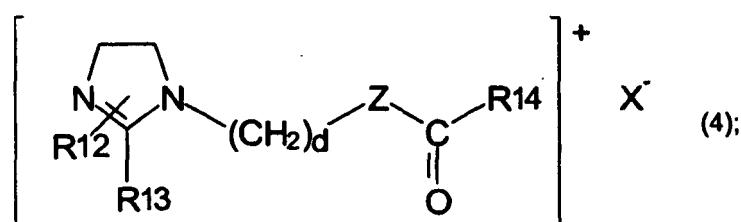
50 wobei in (1) R¹ und R² für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R³ für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R⁴ entweder gleich R¹, R² oder R³ ist oder für einen aromatischen Rest steht. X⁻ steht entweder für ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (1) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

[0161] Verbindungen der Formel (2) sind sogenannte Esterquats. Erfindungsgemäße Mittel, die sich dadurch auszeichnen, daß sie eine quartäre Ammoniumverbindung gemäß Formel (2) beinhalten, stellen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar. Esterquats zeichnen sich durch eine hervorragende biologische Abbaubarkeit aus. Hierbei steht R⁵ für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen; R⁶ steht für H, OH oder O(CO)R⁶, R⁷ steht unabhängig von R⁶ für H, OH oder O(CO)R⁸, wobei R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht, a, b und c können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X⁻ kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, die für R⁶ die Gruppe O(CO)R⁸ und für R⁵ und R⁸ Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R⁷ zudem für OH steht. Beispiele für Verbindungen der Formel (2) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Werden quarternierte Verbindungen der Formel (2) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 5 und 80, vorzugsweise zwischen 10 und 60 und insbesondere zwischen 15 und 45 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von größer als 30 : 70, vorzugsweise größer als 50 : 50 und insbesondere größer als 70 : 30 haben. Handelsübliche Beispiele sind die von Stepan unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoxyalkylammoniummethosulfate oder die unter Dehyquat® bekannten Produkte von Cognis bzw. die unter Rewoquat® bekannten Produkte von Goldschmidt-Witco. Weitere bevorzugte Verbindungen sind die Diesterquats der Formel (3), die unter dem Namen Rewoquat® W 222 LM bzw. CR 3099 erhältlich sind.



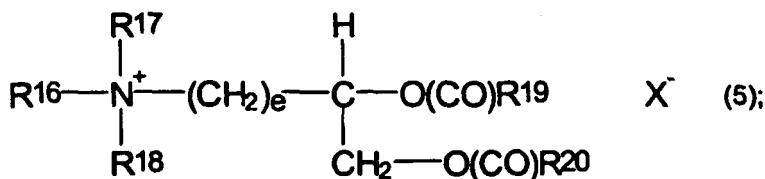
30 [0162] R¹⁰ und R¹¹ stehen dabei unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Rest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen.

[0163] Neben den gerade beschriebenen kationischen Verbindungen können auch andere bekannte kationische Verbindungen in den Mitteln enthalten sein, wie beispielsweise quartäre Imidazoliniumverbindungen der Formel (4),



45 wobei R¹² für H oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R¹³ alternativ auch für O(CO)R¹⁵ stehen kann, wobei R¹⁵ einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und X⁻ ein Anion ist, d kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 4 annehmen.

50 [0164] Weitere bevorzugte quartäre, kationische Verbindungen sind durch Formel (5) beschrieben,



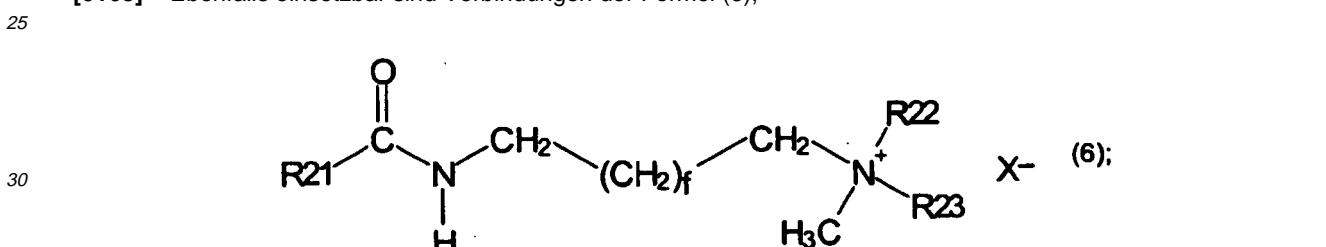
10 wobei R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für eine C₁₋₄-Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht, R¹⁹ und R²⁰ jeweils unabhängig ausgewählt eine C₈₋₂₈-Alkylgruppe darstellen und e eine Zahl zwischen 0 und 5 ist. X⁻ ist ein passendes Anion, vorzugsweise ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen sein. Erfindungsgemäße Mittel, die sich dadurch auszeichnen, daß sie eine quartäre Ammoniumverbindung gemäß Formel (5) beinhalten, sind besonders bevorzugt.

15 [0165] Neben den Verbindungen der Formeln (1) und (2) können auch kurzkettige, wasserlösliche, quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden, wie Trihydroxyethylmethylammonium-methosulfat oder die Alkyldimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid.

20 [0166] Auch protonierte Alkylaminoverbindungen, die weichmachende Wirkung aufweisen, sowie die nicht quaternierten, protonierten Vorstufen der kationischen Emulgatoren sind geeignet.

[0167] Weitere erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen, die in den Mitteln enthalten sein können, stellen die quaternisierten Proteinhydrolysat dar.

[0168] Ebenfalls einsetzbar sind Verbindungen der Formel (6),



30 35 die Alkylamidoamine in ihrer nicht quaternierten oder, wie dargestellt, ihrer quaternierten Form, sein können. R²¹ kann ein aliphatischer Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen sein, f kann Werte zwischen 0 und 5 annehmen. R²² und R²³ stehen unabhängig voneinander jeweils für H, C₁₋₄-Alkyl oder Hydroxyalkyl. Bevorzugte Verbindungen sind Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylaminodopropyltrimethylammonium-methosulfat, die sich neben einer guten konditionierenden Wirkung auch durch farübertragungsinhibierende Wirkung sowie speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen. Besonders bevorzugt sind alkulierte quaternäre Ammoniumverbindungen, von denen mindestens eine Alkylkette durch eine Estergruppe und/oder Amidogruppe unterbrochen ist, insbesondere N-Methyl-N(2-hydroxyethyl)-N,N-(ditalgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat und/oder N-Methyl-N(2-hydroxyethyl)-N,N-(palmitoyloxyethyl)ammonium-methosulfat.

40 45 [0169] Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügeln der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise auch Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen.

50 55 [0170] Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eignen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Waschmittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0171] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe ent-

halten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw.. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat. Die Begriffe antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachhübsche Bedeutung, die beispielsweise von K. H. Wallhäuser in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5. Aufl. - Stuttgart; New York : Thieme, 1995) wiedergegeben wird, wobei alle dort beschriebenen Substanzen mit antimikrobieller Wirkung eingesetzt werden können. Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-acetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propyl-butylcarbamid, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen.

[0172] Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus der Gruppe der nachfolgend genannten Verbindungen, wobei eine oder mehrere der genannten Verbindungen eingesetzt werden können: Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Dihydacetsäure, o-Phenylphenol, N-Methylmorpholin-acetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decan-diyl)-1-pyridinyl-4-ylden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetra-azatetradecandiimid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschließlich den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexyl-biguanido-hexan)-dihydro-chlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyl-N₁,N₁-methyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorphenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,6-dichlorphenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-beta-(p-methoxyphenyl)-diguanido-N₅,N₅]-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-alpha-methyl-beta-phenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-nitrophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propyletherdihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4-dichlorphenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-methylphenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4,5-trichlorphenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-alpha-(p-chlorphenyl)ethyldiguanido-N₅,N₅]-hexan-dihydrochlorid, omega: omega-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅)-m-xylol-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-p-chlorphenyldiguanido-N₅,N₅)-dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅)-decan-tetrahydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-phenylbiguanido-N₅,N₅)-dodecan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorphenylbiguanido-N₅,N₅)-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorphenyldiguanido-N₅,N₅)-hexan-tetrahydrochlorid, Etylenbis-(1-tolybiguanid), Etylenbis-(p-tolybiguanide), Etylenbis-(3,5-dimethylphenylbiguanid), Etylenbis-(p-tert-amylphenylbiguanid), Etylenbis-(nonylphenylbiguanid), Etylenbis-(phenylbiguanid), Etylenbis-(N-butyphenylbiguanid), Etylenbis(2,5-diethoxyphenylbiguanid), Etylenbis(2,4-dimethylphenylbiguanid), Etylenbis(o-diphenylbiguanid), Etylenbis(mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylenbis-(phenylbiguanid), Trimethylenbis(o-tolybiguanid), N-Butyl-trimethylenbis-(phenylbiguanid) und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarco-sinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluoroctanoate, Silicate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylendiamintetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrate, Benzoate, Glutarate, Monofluorophosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Weiterhin eignen sich halogenierte Xylol- und Kresolderivate, wie p-Chlor-meta-kresol oder p-Chlor-meta-xylol, sowie natürliche antimikrobielle Wirkstoffe pflanzlicher Herkunft (z.B. aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, äußerst bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Coffein, Theobromin und Theophyllin sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/ oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

[0173] Als antimikrobielle Wirkstoffe geeignete quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV) sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlor-benzylidemethyl-C12-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phen-oxo-xy]-ethyl]-benzylammoniumchlorid,

CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-n-decyldimethylammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethylammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazoliniodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C₈- bis C₁₈-Alkylresten, insbesondere C₁₂- bis C₁₄-Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid.

[0174] Benzalkoniumhalogenide und/oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat® der Firma Lonza, Marquat® der Firma Mason, Variquat® der Firmen Witco/ Sherex und Hyamine® der Firma Lonza, sowie Bardac® der Firma Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dowicide® und Dowicil® der Firma Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine® 1622 der Firma Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine® 10X der Firma Rohm & Haas und Cetylpyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid der Firma Merrell Labs.

[0175] Die antimikrobiellen Wirkstoffe werden in erfundungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,0001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt.

[0176] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfundungsgemäßes Mittel solche Aktivstoffe, die der Faserelastizität, Formerhaltung und Reißfestigkeit der Texilfasern zuträglich sind. Setzt man Fasern einer mittleren oder starken Deformationskraft aus, dadurch daß man die Faser beispielsweise um 80 % dehnt, so kann dies bei unbehandelten Fasern dazu führen, daß bei Fortfall der Deformationskraft die Faser nicht oder nur teilweise wieder in ihre ursprüngliche Form zurückkehrt. Unter Umständen kann die Faser sogar zerreißen. Der Verbraucher wünscht sich aus praktischen Erwägungen natürlich solche Texilfasern, die auch bei Einwirkung mittlerer oder starker Deformations- oder Dehnkräften nicht reißen oder ihre ursprüngliche Form verlieren. Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Aktivstoffe, die bei einem Waschvorgang auf die Texilfasern appliziert werden können und in der Folge deren Elastizität, Formerhaltung und Reißfestigkeit stark verbessern, so daß die Fasern reißfester und elastischer werden, in besonders vorteilhafter Weise wirksam sind, wenn sie in den erfundungsgemäßen Mitteln enthalten sind.

Bei diesen Aktivstoffen handelt es sich bevorzugt um Aminosiloxane, um Cellulosederivate, insbesondere um Celluloseether sowie um Carbonsäureester.

Bevorzugte Carbonsäureester gehorchen der allgemeinen Formel (7)

[0177] R²⁴-CO-O-(-CH₂-CH₂-O)_g-R²⁵, wobei g zwischen 0, was bevorzugt ist, und 20 liegt, wobei R²⁵ ein mono-funktionelles Kohlenwasserstoffradikal mit 6-20, vorzugsweise 8-18, Kohlenstoff-Atomen ist, und wobei R²⁴ ein mono-funktionelles Kohlenwasserstoffradikal ist, das wenigstens ein Hydroxy-Gruppe und wenigstens zwei Kohlenstoff-Atome enthält, vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Resten:

- i) -C₆H_h(OH)_i, wobei h zwischen 3 und 4, i zwischen 1 und 2 liegt, und wobei die Summe h+i 5 beträgt, insbesondere -C₆H₄OH;
- ii) -CH(OH)-CH(R²⁶)-COO-(-CH₂-CH₂-O)_j-R²⁷, wobei R²⁶ gleich H oder OH ist, j liegt zwischen 0, was bevorzugt ist, und 20, und R²⁷ ist ein mono-funktionelles Kohlenwasserstoffradikal, vorzugsweise ein Alkylrest mit 6-20, insbesondere 8-18, Kohlenstoff-Atomen;
- iii) -CH(OH)-CH₃

[0178] Typische und bevorzugte Ester, die dieser Formel (7) gehorchen, sind, ohne auf diese beschränkt zu sein, Tridecylsalicylat (HO-C₆H₄-CO-O-(C₂H₂)₁₂-CH₃), Di-(C₁₂-C₁₃)-alkylmalate, Di-(C₁₂-C₁₃)alkyltartrate und/oder Di-(C₁₂-C₁₃)alkyllactate.

[0179] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die erfundungsgemäßen Partikel zumindest anteilsweise von einer Beschichtung umgeben, welche vorzugsweise wenigstens eine zumindest anteilsweise wasserlösliche oder zumindest anteilsweise in Wasser dispergierbare Komponente enthält, welche insbesondere gewählt ist aus Polyolen, Kohlenhydraten, Stärken, modifizierten Stärken, Stärkehydrolysaten, Cellulose und Cellulose Derivativen, natürlichen und synthetischen Gummen, Silikaten, Boraten, Phosphaten, Chitin und Chitosan, wasserlöslichen Polymeren, Fettkomponenten und Mischungen dieser. Beispielsweise kommen auch Wachse und/oder Harze in Betracht, z. B. Bienenwachs, Benzoeharz, Carnaubawachs, Candelillawachs, Cumaron-Inden-Harz, Kopale, Schellack, Mastix, Polyethylenwachs-Oxidate oder Sandarak-Harz. Ebenso sind auch Paraffine oder Gelatine, insbesondere auch Celluloseether geeignet.

[0180] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Beschichtung Polycarboxylate auf.

[0181] Die Beschichtung der Partikel kann auf die im Stand der Technik beschriebenen Weisen durchgeführt werden. Das Beschichtungsmaterial umschließt die jeweilige Partikel vorzugsweise ganz, wobei allerdings auch eine unzusammenhängende Beschichtung erwünscht sein kann. Als Beschichtungsmaterialien kommen vor allem jene in Frage, welche gemeinhin im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsmitteln angewandt werden.

[0182] Materialien, die als Beschichtungsmaterialien im Sinne der Erfindung eingesetzt werden können, sind beliebige anorganische und/oder organische Stoffe und/oder Stoffgemische, vorzugsweise solche, die pH-, Temperatur und/oder Ionenstärke-sensitiv sind, so daß sie in Abhängigkeit einer pH-, Temperatur und/oder Ionenstärke-Änderung ihre Integrität verlieren, d.h. sich beispielsweise ganz oder teilweise auflösen.

[0183] Besonders bevorzugt als Beschichtungsmaterialien werden Polymere und/oder Copolymere, die filmbildende Eigenschaften haben und sich vorzugsweise aus wässriger Dispersion einsetzen lassen. Organische Lösungsmittel sind aus vielerlei Gründen (Flammbarkeit, Giftigkeit etc) nachteilig bei der Produktion von pH-sensitiven Beschichtungen. Wässrige Dispersionen zeichnen sich durch eine einfache Handhabbarkeit und die Vermeidung aller toxikologischen Probleme aus. Die entscheidende Größe für die filmbildenden Eigenschaften ist die Glasübergangstemperatur des filmbildenden Polymers und/oder Copolymers. Oberhalb der Glastemperatur ist das Polymer bzw. Copolymer elastisch, schmelz- und fließbar, während es unterhalb der Glastemperatur spröde wird. Nur oberhalb der Glasübergangstemperatur kann das Polymer leicht verarbeitet werden, wie es zum Ausbilden eines Filmüberzugs erforderlich ist. Die Glasübergangstemperatur kann durch die Zugabe von niedermolekularen Substanzen mit weichmachenden Eigenschaften, den sogenannten Weichmachern beeinflusst werden. Neben dem Polymer können also in der wässrigen Dispersion auch Weichmacher eingesetzt werden. Als Weichmacher sind alle Substanzen geeignet, die die Glasübergangstemperatur der verwendeten, vorzugsweise pH-sensitiven, Polymere und/oder Copolymere herabsetzen. Das Polymer kann so bei niedrigeren Temperaturen, ggf. sogar bei Raumtemperatur aufgetragen werden. Besonders bevorzugte Weichmacher sind Zitronensäureester (vorzugsweise Tributylcitrat und/oder Triethylcitrat), Phthalsäureester (vorzugsweise Dimethylphthalat, Diethyl-phthalat und/oder Dibutylphthalat), Ester organischer Polyalkohole (vorzugsweise Glyceroltriacetat), Polyalkohole (vorzugsweise Glycerol, Propylenglykol) und/oder Polyoxyethylenglykole (vorzugsweise Polyethylenglykol). Der Weichmacher lagert sich zwischen den Polymerketten, erhöht dadurch die Beweglichkeit, senkt die Wechselwirkungen und vermeidet durch Verminderung der Sprödigkeit Abrieb und Risse im Film

[0184] Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Beschichtungsmaterial ein Polyacrylat und/oder ein Derivat desselben und/oder ein entsprechendes Copolymer auf der Basis von Acrylsäureestern bzw. Acrylsäuren und anderen Monomeren enthält. Insbesondere Copolymere aus Acrylamid und Acrylsäure und/oder deren Derivaten sind für das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial von Vorteil.

[0185] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien, umfassend den Schritt des Kontaktierens der Textilien mit einem wässrigen Medium, das eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungszusammensetzung (Detergenszusammensetzung) enthält.

30

Beispiele:

[0186] Um die erhöhte Aufnahmekapazität der erfindungsgemäßen Partikel nachzuweisen, wurden verschiedene Partikel über Sprühtrocknung (Gegenstrom-Düsen-Zerstäubung) wässriger Slurries hergestellt, und anschließend wurde die Ölzahl der Partikel ermittelt.

35 Die Ölzahl ist eine übliche Kennzahl zur Charakterisierung der Ölaufnahmefähigkeit von Partikeln. Die Bestimmung der Ölzahlen erfolgte nach DIN ISO 787.

Die Slurrytemperatur vor den Düsen betrug etwa 70°C, bei der Herstellung der Partikel B etwa 120°C. Die Temperatur am Turmeingang ("inlet temperature") betrug etwa 210°C. Der Gasverbrauch betrug etwas 150-160 m³/l.

40

[0187] Slurryrezeptur zur Herstellung der Vergleichspartikel durch Sprühtrocknung:

	Fettalkohol C12-C18 + 4,5 EO	1,45 Gew.-%
	Fettalkohol C12-C18 + 7 EO	0,50 Gew.-%
	Zeolith A	76,39 Gew.-%
45	Carboxymethylcellulose-Natrium-Salz	2,00 Gew.-%
	Natriumhydroxid	0,48 Gew.-%
	Natriumsulfat	1,70 Gew.-%
	Wasser	16,75 Gew.-%
50	Rest	0,73 Gew.-%

[0188] Die dabei resultierenden Partikel wiesen folgende Parameter auf:

55

Schüttgewicht: 480 g/l
Ölzahl: 146 ml/100g
d₅₀: 0,32 mm

(d_{50} ist der mittlere Teilchendurchmesser bzw. der Merkmalswert, bei dem die Verteilungssumme der Teilchendurchmesser den Wert 0,5=50% annimmt. Z.B. bedeutet die Angabe " $d_{50}=a$ mm", daß von dem betrachteten Gut 50(Massen-)% der Teilchen einen Durchmesser größer als a mm und 50(Massen-)% einen kleineren Durchmesser als a mm aufweisen.)

5 [0189] Slurryrezeptur zur Herstellung der Partikel A durch Sprühtröcknung:

	Fettalkohol C12-C18 + 4,5 EO	1,41 Gew.-%
	Fettalkohol C12-C18 + 7 EO	0,50 Gew.-%
10	Zeolith A	74,44 Gew.-%
	Carboxymethylcellulose-Natrium-Salz	2,00 Gew.-%
	Natriumhydroxid	0,47 Gew.-%
	Natriumsulfat	1,70 Gew.-%
15	Wasser	16,75 Gew.-%
	Natriumhydrogencarbonat	2,00 Gew.-%
	Rest	0,73 Gew.-%

[0190] Die resultierenden Partikel A wiesen folgende Parameter auf:

20	Schüttgewicht:	490 g/l
	Ölzahl:	160 ml/100g
	d_{50} :	0,28 mm

25 [0191] Slurryrezeptur zur Herstellung der Partikel B durch Sprühtröcknung:

	Fettalkohol C12-C18 + 4,5 EO	1,39 Gew.-%
	Fettalkohol C12-C18 + 7 EO	0,50 Gew.-%
30	Zeolith A	73,13 Gew.-%
	Carboxymethylcellulose-Natrium-Salz	2,00 Gew.-%
	Natriumhydroxid	0,46 Gew.-%
	Natriumsulfat	1,70 Gew.-%
	Wasser	16,75 Gew.-%
35	Hydroxypropan-1,2,3-Tricarbonsäure * 1 H ₂ O	3,34 Gew.-%
	Rest	0,73 Gew.-%

[0192] Die resultierenden Partikel B wiesen folgende Parameter auf:

40	Schüttgewicht:	500 g/l
	Ölzahl:	160 ml/100g
	d_{50} :	0,32 mm

45 [0193] Die erfindungsgemäßen Partikel A und B wiesen also Ölzahlen auf, welche knapp zehn Prozent höher waren, als die der Vergleichspartikel.

[0194] Die Vergleichspartikel sowie Partikel A und B, deren Schüttgewichte und Korngrößenverteilung allesamt vergleichbar waren, wurden außerdem mit Parfüm beaufschlagt und zwar durch Mischen des Parfüms und der jeweiligen Partikel in einem Standard-Mischaggregat, wobei über die Gewichtszunahme der Partikel die maximal mögliche Parfümaufnahme der jeweiligen Partikel ermittelt wurde. Es wurde dabei gefunden, daß die erfindungsgemäßen Partikel A und B jeweils ca. 10 Gew.-% mehr Parfüm aufnehmen konnten, als die Vergleichspartikel. Trotz der hohen Parfümbeladung blieben die erfindungsgemäßen Partikel A und B auch nach längerer Lagerung frei fließend und verklebten nicht.

55 Patentansprüche

1. Partikel, herstellbar nach einem Verfahren, bei welchem eine Paste, welche Stoffe enthält, die bei erhöhten Temperaturen Kohlendioxid freisetzen, einer Trocknung unterworfen wird, wobei im zu trocknenden Material während

des Trocknungsprozesses Kohlendioxid erzeugt wird, wobei die Partikel des direkten Trocknungsproduktes mit nichtionischen Tensiden, und/oder Parfüm bzw. Zubereitungsformen, welche diese Inhaltsstoffe enthalten, nachbehandelt ist ,
wobei die Partikel enthält:

- 5 a) anorganisches Trägermaterial in Mengen von mindestens 30 Gew.-%,
 b) Parfüm in Mengen von wenigstens 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%,
 c) nichtionisches Tensid in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%
- 10 sowie optional weitere Bestandteile.
- 15 2. Partikel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzte Paste ein anorganisches Trägermaterial enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zeolithe, Sulfate, Carbonate, Silikate, Kieselsäure und/oder deren Gemische.
- 20 3. Partikel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzte Paste anionisches oder kationisches Tensid enthält.
- 25 4. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzte Paste Stoff(e) enthält, welche(r) bei erhöhten Temperaturen Kohlendioxid freisetzen, ausgewählt aus Hydrogencarbonatverbindungen, Zitronensäure und/oder Aconitsäure.
- 30 5. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie von einer Beschichtung umgeben ist, wobei diese vorzugsweise Polycarboxylate aufweist.
- 35 6. Detergenszusammensetzung, enthaltend:
 (a) Partikel nach einem der Ansprüche 1-5,
 (b) 0, 01 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 85 Gew.-%, vorteilhafterweise 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 22 Gew.-% zusätzlicher Tensid(e)
- 40 sowie optional weitere Bestandteile.
- 35 7. Verfahren zum Waschen von Textilien, umfassend den Schritt des Kontaktierens der Textilien mit einem wässrigen Medium, das eine wirksame Menge einer Detergenszusammensetzung nach Anspruch 6 enthält.

Claims

- 40 1. A particle which may be prepared according to a method, wherein a paste containing substances which release carbon dioxide at elevated temperatures, is subjected to drying, wherein carbon dioxide is produced in the material to be dried during the process, wherein the particle of the direct drying product is post-treated with non-ionic surfactants, and/or perfume or preparation forms containing these ingredients, wherein the particle contains:
 45 a) an inorganic carrier material in amounts of at least 30% by weight,
 b) perfume in amounts from at least 5% by weight to 40% by weight,
 c) a non-ionic surfactant in amounts from 0.5 to 5% by weight
- 50 as well as optionally other components.
- 55 2. The particle according to claim 1, **characterized in that** the applied paste contains an inorganic carrier material, preferably selected from the group comprising zeolites, sulfates, carbonates, silicates, silicic acid and/or mixtures thereof.
- 55 3. The particle according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** the applied paste contains an anionic or cationic surfactant.

4. The particle according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the applied paste contains substance(s) which release(s) carbon dioxide at high temperatures, selected from hydrogencarbonate compounds, citric acid and/or aconitic acid.
5. The particle according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** it is surrounded by a coating, wherein the latter preferably has polycarboxylates.
6. A detergent composition, containing:
- 10 (a) a particle according to any of claims 1 to 5,
(b) 0.01% by weight to 95% by weight, preferably 5% by weight to 85% by weight, advantageously 3% by weight to 30% by weight, in particular 5% by weight to 22% by weight of additional surfactant(s)
- 15 as well as optionally other components.
- 15 7. A method for washing textiles, comprising the step of contacting the textiles with an aqueous medium, which contains an effective amount of a detergent composition according to claim 6.
- 20 **Revendications**
1. Particule pouvant être préparée selon un procédé, où une pâte contenant des substances qui libèrent du gaz carbonique aux températures élevées, est soumise à un séchage, dans lequel du gaz carbonique est produit dans la matière à sécher pendant le processus, où la particule du produit direct du séchage est post-traitée par des tensio-actifs non ioniques, et/ou du parfum ou des formes de préparation contenant ces ingrédients, la particule contenant :
- 25 a) une matière véhicule inorganique en des quantités d'au moins 30% en poids,
b) du parfum en des quantités d'au moins 5% en poids à 40% en poids,
c) un tensio-actif non ionique en des quantités de 0,5 à 5% en poids
- 30 ainsi que d'autres composants en option.
2. Particule selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la pâte appliquée contient une matière véhicule inorganique, choisie de préférence dans le groupe comprenant les zéolithes, les sulfates, les carbonates, les silicates, l'acide silicique et/ou leurs mélanges.
- 35 3. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la pâte appliquée contient un tensio-actif anionique ou cationique.
- 40 4. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la pâte appliquée contient une ou des substances qui libèrent du gaz carbonique aux températures élevées, choisies parmi les composés hydrogénocarbonate, l'acide citrique et/ou l'acide aconitique.
- 45 5. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'elle** est entourée d'un enrobage, celui-ci présentant de préférence des polycarboxylates.
6. Composition détergente, contenant :
- 50 (a) une particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
(b) de 0,01% en poids à 95% en poids, de préférence de 5% en poids à 85% en poids, avantageusement de 3% en poids à 30% en poids, en particulier de 5% en poids à 22% en poids, de tension-actif(s) supplémentaire(s),
- 55 ainsi que d'autres composants en option.
7. Procédé pour laver les textiles, comprenant l'étape consistant à mettre les textiles en contact avec un milieu aqueux qui contient une quantité efficace d'une composition détergente selon la revendication 6.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4133862, Henkel [0006]
- DE 3911363, Baron Freytag von Loringhoven [0007]
- WO 9425563 A, Henkel-Ecolab [0008]
- WO 9729176 A [0009]
- WO 9729177 A [0009]
- DE 19735783 A1, Henkel [0010]
- DE 19530999, Henkel [0011]
- EP 816291 A [0049]
- EP 0164514 A [0053]
- DE 19601063 A [0053]
- DE 4400024 A [0054]
- DE 2334899 B [0054]
- EP 0026529 A [0054] [0055]
- DE 3526405 A [0054]
- US 3966629 A [0055]
- EP 0028432 A [0055]
- JP 58217598 A [0083]
- WO 9013533 A [0083]
- WO 9202489 A [0126]
- DE 4311440 [0126]
- EP 0757094 A [0126]
- EP 1112273 A [0137]
- EP 1263405 A [0137]
- EP 0998911 A [0137]
- EP 0982313 A [0137]
- EP 0982022 A [0137]
- EP 0728749 A [0139]
- EP 0693471 B1 [0139]
- EP 0818450 A1 [0139]
- EP 0694521 B1 [0139]
- DE 19712033 A1 [0140]
- EP 0486592 B1 [0144]
- WO 9812299 A [0144]
- WO 9928433 A [0144]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **K. MASTERS.** Spray Drying Handbook. Longman Scientific & Technical, 1991 [0022]
- **WOLFGANG FREDE.** Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen, 1991, vol. 1, 2 [0037]
- **DONALD W. BRECK.** Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons, 1974 [0042]
- **DONALD W. BRECK.** Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons, 1974, 145, 176, 177 [0043]