

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
15. September 2016 (15.09.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/142209 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 11/00 (2006.01) *C11D 1/83* (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/054279

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. März 2016 (01.03.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 002 877.4 9. März 2015 (09.03.2015) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: BODE, Nicole; Wagnerstr. 3, 40212 Düsseldorf
(DE). GÜLDNER, Annika; Hoffeldstr. 23, 40235
Düsseldorf (DE). BASTIGKEIT, Thorsten; Gennebrecker
Str. 248, 42279 Wuppertal (DE). SCHNEPP-
HENTRICH, Kathrin; Kirchgäßchen 13, 40789
Monheim (DE). LARSON, Bernd; In Tenholt 64, 41812
Erkelenz (DE). MARKIEFKA, Josef; Max-Ernst-Str.
103, 41470 Neuss (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: GRANULAR DETERGENT OR CLEANING AGENT HAVING AN IMPROVED SOLUBILITY RATE

(54) Bezeichnung : GRANULARES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT VERBESSERTER
LÖSEGESCHWINDIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to detergent or cleaning extrudates as well as to granular detergents or cleaning agents which
contain said extrudates and have a better solubility rate than conventional detergent granulates. The invention further relates to the
production of said type of extrudates, the extrudates produced by said method, the use of said extrudates in detergent and cleaning
agent formulations and the use of the detergents described herein in machine washing processes, especially for doing laundry.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Extrudate und granulare Wasch- oder
Reinigungsmittel, die diese enthalten, und die im Vergleich zu herkömmlichen Waschmittelgranulaten eine verbesserte
Lösegeschwindigkeit zeigen. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung solcher Extrudate, die derart hergestellten Extrudate,
sowie die Verwendung dieser Extrudate in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen und die Verwendung der hierin
beschriebenen Waschmittel in maschinellen Waschverfahren, insbesondere zur Textilwäsche.



WO 2016/142209 A1

„Granulares Wasch- oder Reinigungsmittel mit verbesserter Lösegeschwindigkeit“

Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Extrudate und granulare Wasch- oder Reinigungsmittel, die diese enthalten, und die im Vergleich zu herkömmlichen Waschmittelgranulaten eine verbesserte Lösegeschwindigkeit zeigen. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung solcher Extrudate, die derart hergestellten Extrudate, sowie die Verwendung dieser Extrudate in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen und die Verwendung der hierin beschriebenen Waschmittel in maschinellen Waschverfahren, insbesondere zur Textilwäsche.

Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. In den letzten Jahren ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so dass der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren musste. Die bekannten Mittel sind überwiegend Extrudate, da diese vom Verbraucher als besonders leicht zu dosieren wahrgenommen werden. Die Herstellung solcher Extrudate wird beispielsweise in der EP-A-0 665 879 beschrieben.

Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere noch einmal die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkauft durch eine aus der Sicht der Verbrauchers subjektiv schlechtere Löslichkeit, die auf eine langsamere Lösegeschwindigkeit der Mittel im Vergleich zu traditionellen Pulvern zurückzuführen ist.

Die EP-A-0 931 137 beschreibt Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, die selbst bei verringerter Oberfläche eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wässrigen Flotte aufweisen und die ein spezielles Bindemittel enthalten, das bei der Herstellung sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion ausübt, bei der Auflösung des Mittels in der wässrigen Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

Obwohl dadurch die Lösegeschwindigkeit der Partikel verbessert wird, ist sie immer noch nicht zufriedenstellend. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Rohstoffe hierfür bereitzustellen, welche insbesondere bei einer Kugelform (Perlenform), eine weiter verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wässrigen Flotte aufweisen. Die Erfinder haben überraschenderweise gefunden, dass sich diese Aufgabe dadurch lösen lässt, dass die Menge an anorganischen Elektrolyten, insbesondere anorganischen Salzen und Basen, sowie von Citrat in dem Produkt gegenüber handelsüblichen Referenzformulierungen reduziert wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einem ersten Aspekt ein wasch- oder reinigungsaktives teilchenförmiges Extrudat, enthaltend anionische und/oder nichtionische Tenside und Buildersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats weniger als weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-% Trinatriumcitrat, insbesondere Alkalicitrat, weiter bevorzugt Citrat, und weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 2 Gew.-% anorganische Elektrolyte, insbesondere anorganische Salze, enthält.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein granulares Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend das hierin beschriebene wasch- oder reinigungsaktive Extrudat sowie die Verwendung der hierin beschriebenen Extrudate als Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Ein anderer Aspekt der Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines hierin beschriebenen wasch- oder reinigungsaktiven Extrudats mittels Extrusion, wobei ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten wird, sowie das so erhältliche Extrudat. Die Granulatdimension wird im Wesentlichen anhand der Dimensionierung der Öffnung der Lochform, der Extrusionsrate, also der Flussgeschwindigkeit, mit der das Extrudat die Lochform verlässt und der Schneidevorrichtung bestimmt. Die Rate mit der die Schneidevorrichtung schneidet, bestimmt die Länge der teilchenförmigen Extrudate. Das Extrudat kann durch den Impuls während des Schneidevorgangs auch in eine gewünschte Art und Weise deformiert werden. Wird eine elliptische Lochform mit innerem Stift verwendet, kann das Extrudat durch den Schnitt zu einem zirkulären Ring umgeformt werden. Die „Lochform“ stellt den Ausgang des Extruders dar, durch den das extrudierte Material gepresst wird.

Der Begriff „teilchenförmiges Extrudat“, dass das Teilchen einem Extrusionsprozess entstammt.

Die „Schneidevorrichtung“ kann ein einzelnes Messer darstellen, dass den Extrusionsstrang schneidet, aber auch eine Anordnung von mehreren Klingen, die am Ausgang des Extruders angebracht werden, und rotiert werden, um das Extrudat zu schneiden.

Schließlich erfasst die Erfindung auch die Verwendung eines granularen Wasch- oder Reinigungsmittels, das hierin beschrieben wird, in einem maschinellen Waschverfahren bzw. Verfahren zum maschinellen Waschen von Textilien unter Verwendung der hierin beschriebenen Extrudate und Waschmittel.

Unter teilchenförmigen oder granularen Extrudaten bzw. Wasch- oder Reinigungsmitteln werden im Rahmen der Erfindung vorzugsweise solche verstanden, die keine staubförmigen Anteile und

insbesondere keine Teilchengrößen unterhalb von 200 µm aufweisen. Insbesondere sind derartige Teilchengrößenverteilungen bevorzugt, welche zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugter mindestens 95, 96, 97, 98, 99 oder 100 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser größer als 400 µm aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Extrudate zu 100 Gew.-% aus Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 70 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 1,4 und 1,8 mm aufweist. In verschiedenen Ausführungsformen weisen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße >1,8 mm auf.

Wenn hierin auf Teilchengrößen Bezug genommen wird, beziehen sich die Angaben immer auf Werte, die mittels Siebanalyse ermittelt wurden. Beispielsweise können Partikelgrößen bestimmt werden, indem die Partikel mittels eines VE1000 Siebs (Retsch GmbH, Haan) für 2 Minuten mit einem Intervall von 10 Sekunden und einer Amplitude von 2 mm gesiebt werden und der Anteil der Partikel pro Sieb gravimetrisch bestimmt wird. Dazu werden 100 g Probe mittels auf das oberste Sieb eines Siebsatzes gegeben, der in der Weise zusammengesetzt wird, dass die Maschenweite nach unten hin abnimmt, und der mit einem Abschlussboden versehen ist. Nach dem Sieben unter den genannten Bedingungen wird der Anteil der Partikel pro Sieb gravimetrisch bestimmt, indem die unterschiedlichen Fraktionen einschließlich der in den Siebmaschen hängengebliebenen Teilchen in Wägeschalen überführt und ausgewogen werden.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass der Gegenstand des Anspruchs dazu führt, dass das teilchenförmige Extrudat eine veränderte Teilchenverteilung aufweist. Insbesondere erhöht sich der Anteil an Teilchen, die > 1,8 mm groß sind. Ohne an einer Theorie gebunden sein zu wollen, wird vermutet, dass die Erfindung für einen unerwarteten Synergismus sorgt. Gleichzeitig wird eine relativ hohe Schüttdichte, ein im Schnitt größerer Teilchendurchmesser und eine erhöhte Löslichkeitsgeschwindigkeit erzielt. Dies ist überraschend, da üblicherweise hohe Schüttdichten und große Teilchen zu schlechten Lösegeschwindigkeiten führen.

Besonders, wenn mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15 Gew.-%, der Teilchen des Extrudats eine Größe von > 1,8 mm aufweisen, können besonders gute Löslichkeitsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Insofern sind bevorzugte Ausführungsformen dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße >1,8 mm enthält.

In bestimmten Ausführungsformen soll dennoch der Anteil an Teilchen, mit einer Teilchengröße von > 1,8 mm 20 Gew.-% nicht überschreiten. Unter Wasch- oder Reinigungsmitteln werden derartige Kompositionen verstanden, die zum Waschen oder Reinigen eingesetzt werden können, ohne dass üblicherweise weitere Inhaltsstoffe

zugemischt werden müssen. Die hierin beschriebenen Waschmittel können Waschmittel für Textilien oder Naturfasern sein. Zu den Waschmitteln im Rahmen der Erfindung zählen ferner Waschhilfsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel zudosiert werden, um eine weitere Wirkung zu erzielen oder um eine Wirkung zu verstärken.

Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Bestandteilen des Extrudats oder Wasch- und Reinigungsmittels angegebenen Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats/Mittels. Des Weiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die im Extrudat/Mittel enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit „mindestens einem nichtionischen Tensid“, auf die Gesamtmenge von nichtionischen Tensiden die im Extrudat bzw. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten ist, beziehen.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. „Mindestens ein nichtionisches Tensid“ bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene nichtionische Tenside, d.h. eine oder mehrere verschiedene Arten von nichtionischen Tensiden. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil, wie bereits oben definiert.

Der Begriff „Trinatriumcitrat“ meint die dreifachen Natriumsalze der Citronensäure.

Der Begriff „Alkalicitrat“ betrifft alle Alkalisalze von Citronensäure. Alkalisalze sind Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Franciumsalze von Citronensäure. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze der Citronensäure. Dies sind Mononatriumcitrat, Dinatriumcitrat und Trinatriumcitrat.

Der Begriff „Citrat“ betrifft alle Salze von Citronensäure. Insbesondere Alkali- und Erdalkalisalze von Citronensäure. Erdalkalisalze sind Beryllium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium- und Radiumsalze.

Bei der Verwendung von Hydraten des Trinatriumcitrats, der Alkalicitrate oder Citrate, ist der Gewichtsanteil des Wassers bei der Berechnung des Anteils an Trinatriumcitrat, Alkalicitrat oder Citrat nicht mit einzurechnen. Lediglich der Gewichtsanteil des Trinatriumcitrats, der Alkalicitrate

oder Citrate ist zu berücksichtigen. Ebenfalls umfasst von dem Begriff Citrat sind organische Salze der Citronensäure, wie zum Beispiel Ammoniumcitrat. Ammoniumcitrat kann als Mono-, Di- und Triammoniumsalz vorliegen.

Ganz bevorzugt sind die dreifachen Salze der Citronensäure, z.B. dreifachen Alkalisalze der Citronensäure, dreifachen Erdalkalisalze der Citronensäure oder die dreifachen organischen Salze der Citronensäure.

Die Erfinder haben überraschenderweise gefunden, dass sich durch die Verringerung der Menge an Citrat sowie an anorganischen Salzen in festen Gemischen zur Herstellung von waschaktiven, granularen Extrudaten bei ansonsten identischen Ausgangsformulierungen, wasch- oder reinigungsaktive Extrudate herstellen lassen, die eine im Vergleich zum Standard größere Partikelgröße sowie ein reduziertes Schüttgewicht aufweisen, was in einer verbesserten Lösegeschwindigkeit des Granulats resultiert.

„Anorganische Elektrolyte“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand zumindest teilweise als Ionen. Wichtige Elektrolyte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind anorganische Säuren, Basen und Salze, insbesondere Salze und hier vor allem Sulfate, Chloride, Carbonate, Phosphate, etc., wobei das Kation ein beliebiges anorganisches Kation sein kann. In speziellen Ausführungsformen umfassen die anorganischen Salze insbesondere Sulfate und Carbonate. Weitere wichtige anorganische Elektrolyte sind anorganische Basen, wie beispielsweise Natron- oder Kalilauge (NaOH oder KOH). Die anorganischen Elektrolyte sind vorzugsweise wasserlösliche anorganische Elektrolyte, insbesondere Salze. „Wasserlöslich“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass die Löslichkeit in Wasser bei einer Temperatur von 20°C mindestens 1g/L beträgt, insbesondere mindestens 10 g/L. Der Gehalt an derartigen anorganischen Elektrolyten in den Extrudaten beträgt weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 2 Gew.-%, am bevorzugtesten 1 Gew.-% oder weniger. Der Begriff erfasst keine organischen Elektrolyte, insbesondere keine als Tenside eingesetzten organischen Sulfate, Carbonsäuren, etc..

Das Schüttgewicht der Extrudate beträgt vorzugsweise mehr als 600 g/l, insbesondere 625 - 700 g/l. Derartige Extrudate werden in Kompaktwaschmitteln oder Konzentraten eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Extrudate enthalten anionische und/oder nichtionische Tenside und Buildersubstanzen sowie gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile mit der Maßgabe, dass Citrat sowie anorganische Elektrolyte nur maximal in den oben angegebenen Mengen enthalten sind.

Tenside

Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Extrudate sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Extrudaten bzw. erfindungsgemäß hergestellten Extrudaten enthalten sind. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und organische Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C9-C13-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C12-C18-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C12-C18-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die alpha-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch alpha-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die alpha-sulfonylierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind alpha-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der alpha-Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

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

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C12-C18-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C10-C20-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind

Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C16-C18-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C16-C18-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur (20°C) bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Extrudate daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C12-C14-Fettalkylsulfaten oder C12-C18-Fettalkylsulfaten mit C16-C18-Fettalkylsulfaten und insbesondere C12-C16-Fettalkylsulfaten mit C16-C18-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C16 bis C22 eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C16 bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C18 bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden können, sind geeignete Aniontenside.

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

Eine bevorzugte Verwendung finden Alkyl(en)sulfat-Gemische, in denen der Anteil der Alkyl(en)reste zu 15 bis 40 Gew.-% auf C12 zu 5 bis 15 Gew.-% auf C14, zu 15 bis 25 Gew.-% auf C16, zu 30 bis 60 Gew.-% auf C18, und unter 1 Gew.-% auf C10 verteilt sind.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C8- bis C18-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten

einen Fettalkoholrest, 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 eingengerter 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.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

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

Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Extrudaten vorzugsweise in Mengen von 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 35 Gew.-% enthalten. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Extrudate mindestens 25 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 30 Gew.-% Anionentenside.

In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die Extrudate C9-C13-Alkylbenzolsulfonate in Mengen von 15-25 Gew.-%, insbesondere 20 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Extrudate zusätzlich C12-18 Fettalkoholsulfate (FAS, Alkylsulfate) in Mengen von 5 bis 10 Gew.-% und Seifen, insbesondere C16-18 Seifen, in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats.

Neben den anionischen Tensiden sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

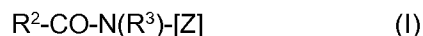
Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte,

insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-C14-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C9-C11-Alkohole mit 7 EO, C13-C15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-C18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-C14-Alkohol mit 3 EO und C12-C18-Alkohol mit 7 EO. Besonders bevorzugt sind C12-18-Alkohole mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch die Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ und die Polyhydroxyfettsäureamide der Formeln (I) und (II).

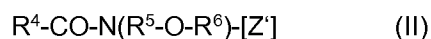
In den Alkylglykosiden der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ steht R für einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und G ist das Symbol, das für ein Monosaccharid mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80°C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140°C aufweisen.

In den Polyhydroxyfettsäureamiden der Formel (I)



steht R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

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



in denen R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen und R^6 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C1-4 Alkylreste oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens 2 Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy- substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105°C.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind C12-C18-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

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

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten

"Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäss der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-trisulfate und -ethersulfate gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061.3. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391.9 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

In bevorzugten Ausführungsformen werden in den Extrudaten bzw. den festen Vorgemischen, die zu ihrer Herstellung eingesetzt werden, anionische und nichtionische Tenside eingesetzt, wobei die anionischen Tenside vorzugsweise ausgewählt werden aus linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS), Fettalkoholsulfaten (FAS) und Seifen und die nichtionischen Tenside vorzugsweise ausgewählt werden aus alkoxylierten Fettalkoholen. Besonders bevorzugt sind Mischungen von C9-C13-Alkylbenzolsulfonaten, insbesondere in Mengen von 15-25 Gew.-%, insbesondere 20 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats, C12-18 Fettalkoholsulfaten (FAS, Alkylsulfaten) insbesondere in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, Seifen, insbesondere C16-18 Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, und ethoxylierten C12-18 Fettalkoholen, insbesondere mit 7 EO, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats.

Builder

Der Begriff „Buildersubstanz“ umfasst organische und anorganische Buildersubstanzen.

Neben den Tensiden gehören vor allem die anorganischen und organischen Buildersubstanzen zu den wichtigsten Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Extrudate.

Bevorzugt ist hier insbesondere Zeolith. Der eingesetzte Zeolith ist vorzugsweise feinkristallin, synthetisch und enthält gebundenes Wasser, und ist insbesondere Zeolith A und/oder P. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen, Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C12-C18-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C12-C14-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen beispielsweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Messmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl beta- als auch delta-Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Weitere geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß der vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} 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 werde Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Brauchbare organische Buildersubstanzen schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Dextrine

ein, 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. 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. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB 94 19 091 beschrieben. 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. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein am C6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weiterhin können als organische Buildersubstanzen polymere Polycarboxylate, beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen), eingesetzt werden. Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im Allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polycarboxylate auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. Entsprechende Sulfopolymere können daher ebenfalls als Builder eingesetzt werden.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE- A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäss der älteren deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018.1.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086.0 offenbart wird, dass sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

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

Schließlich sind als Buildersubstanzen insbesondere auch die Salze von Polyphosphonsäuren zu nennen, vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat, die üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet werden.

Die hierin beschriebenen Extrudate enthalten vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, insbesondere mindestens 20 Gew.-% an Buildersubstanzen. Als Buildersubstanzen werden bevorzugt Zeolith, insbesondere Zeolith A, (co)polymere Polycarboxylate und Phosphonate eingesetzt. Die Mengen betragen dabei typischerweise 15 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 35-40 Gew.-%, Zeolith, 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-%, (co-)polymere Polycarboxylate und 1 bis 3 Gew.-% Phosphonate, insbesondere HEDP.

Bindemittel

Die Extrudate können ferner auch mindestens einen Bestandteil enthalten, welcher in dem Extrudat bzw. zur Herstellung des Extrudats verwendeten Vorgemisch als Bindemittel dient, und bei Raumtemperatur fest ist, während der Verdichtung unter den Extrusionsbedingungen aber flüssig in Form einer Schmelze vorliegt. Das Bindemittel, das auch ein Bindemittelgemisch sein kann, kann einmal geschmolzen auf das Vorgemisch aufgedüst oder zu dem Vorgemisch zugetropft werden, zum anderen hat es sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, das Bindemittel in fester Form als Pulver in das Vorgemisch einzubringen. Der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt des Bindemittels liegt bei einem Druck von 1 bar bei mindestens 45°C und (insbesondere aus ökonomischen Gründen) vorzugsweise unterhalb von 200°C, insbesondere unterhalb von 150°C. Wird der Binder in Form einer Schmelze in das Vorgemisch eingebracht, so beträgt die Temperatur in dem Schmelzgefäß ebenfalls mehr als 45°C bis maximal etwa 200°C, wobei die Temperatur in dem Schmelzgefäß die Schmelztemperatur bzw. die Temperatur des Erweichungspunkts des Bindemittels bzw. der Bindemittelmischung durchaus signifikant übersteigen kann.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Bindemittel im Verfahrensschritt der Verdichtung so homogen wie möglich in dem zu verdichtenden Gut verteilt ist. Dafür müssen in dem Verfahrensschritt der Verdichtung Temperaturen vorliegen, bei denen das Bindemittel zumindest erweicht, vorzugsweise aber vollständig und nicht nur partiell in aufgeschmolzener Form vorliegt. Wird also ein Bindemittel mit hohem Schmelzpunkt bzw. hohem Erweichungspunkt gewählt, so muss in dem Verfahrensschritt der Verdichtung eine Temperatur eingestellt werden, welche das Aufschmelzen des Bindemittels sicherstellt. Hinzu kommt, dass in Abhängigkeit von der gewünschten Zusammensetzung des Endprodukts auch temperatursensitive Rohstoffe verarbeitet werden sollen können. Hier wird die obere Temperaturgrenze durch die Zersetzungstemperatur des sensitiven Rohstoffes gegeben, wobei es bevorzugt ist, signifikant unterhalb der Zersetzungstemperatur dieses Rohstoffes zu arbeiten. Hingegen ist die untere Grenze für den Schmelzpunkt bzw. den Erweichungspunkt deshalb von so hoher Bedeutung, da bei Schmelzpunkten bzw. Erweichungspunkten unterhalb von 45°C in der Regel ein Endprodukt erhalten wird, das schon bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Temperaturen um 30°C, also bei sommerlichen Temperaturen und unter Lager- bzw. Transportbedingungen zum Verkleben neigt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20°C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.

Das oder die Bindemittel müssen von der Art sein, dass die klebenden Eigenschaften auch bei Temperaturen, welche signifikant oberhalb des Schmelzpunkts bzw. des Erweichungspunktes liegen, noch erhalten bleiben. Andererseits ist es auch wesentlich für die Wahl der Art und der Menge des oder der eingesetzten Bindemittel(s), dass zwar die bindenden Eigenschaften nach

dem Wiederabkühlung innerhalb des Endprodukts nicht verlorengehen, der Zusammenhalt des Endprodukts somit gesichert ist, dass jedoch das Endprodukt selber unter üblichen Lager- und Transportbedingungen nicht verklebt.

Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird einfachheitshalber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargestellt sein, dass an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist.

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

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

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

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte

Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Stand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den Anforderungen genügen sollte, einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45°C aufzuweisen.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30 beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Rohstoffe erwiesen, welche wasch- oder reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45°C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören die bereits oben beschriebenen alkoxylierten Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C12-C18-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 80 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C12-C18-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, dass dadurch weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, bezogen auf das Verfahrensendprodukt, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside aber kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den

Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung im Endprodukt nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, dass übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind.

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

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

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

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C12-C18-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C12-C18-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren.

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

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln

auch die oben beschriebenen Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80°C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140°C aufweisen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden zu nennen, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25:1 bis 1:5 unter besonderer Bevorzugung von 10:1 bis 2:1.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I) oder (II), wie bereits oben beschrieben.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Extrudat bzw. dem festen Vorgemisch vor der Extrusion beträgt vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Extrudat/Vorgemisch.

Weitere Bestandteile

Die Extrudate können auch weitere für Wasch- und Reinigungsmittel übliche Bestandteile enthalten, die sich unter den Extrusionsbedingungen nicht zersetzen. Dazu zählen, ohne darauf beschränkt zu sein, Farb- und Konservierungsstoffe sowie optische Aufheller.

Als optische Aufheller können Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die Menge beträgt üblicherweise nicht mehr als 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats.

Herstellung

In verschiedenen Ausführungsformen werden die Extrudate ausgehend von einem festen, rieselfähigen Vorgemisch hergestellt, insbesondere nach den in der EP-A-0 665 879 und EP-A-0 931 137 beschriebenen Verfahren. Dabei wird zunächst ein homogenes, festes und rieselfähiges Vorgemisch aus den Einzelbestandteilen hergestellt, unter Druck strangförmig verpresst und der

Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidvorrichtung auf die gewünschte Granulatdimension zugeschnitten.

Für die Herstellung des Vorgemischs werden die Feststoffe beispielsweise zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Erweichungspunkts des Bindemittels liegen, und insbesondere bei Temperaturen bis 35°C in einer üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtung miteinander vermischt. Zu diesen Feststoffen gehören auch solche, welche gemäss dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel dienen können. Hierzu zählen insbesondere, wie bereits oben beschrieben, Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder (Fett-)Alkylsulfate, aber auch Polymere wie polymere Polycarboxylate. Die Funktion eines Gleitmittels kann zusätzlich auch von dem Bindemittel oder den Bindemitteln bzw. den Bindemittelmischungen wahrgenommen werden.

Die Bindemittel werden vorzugsweise als letzte Komponente zugemischt. Ihre Zugabe kann, wie oben bereits dargelegt, als Feststoff, also bei einer Verarbeitungstemperatur, die unterhalb ihres Schmelzpunktes bzw. ihres Erweichungspunkts liegt, oder als Schmelze erfolgen. Vorteilhafterweise wird aber die Zumischung unter derartigen Bedingungen durchgeführt, dass eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels in dem Feststoffgemisch erreicht wird. Bei sehr feinteiligen Bindemitteln kann dies bei Temperaturen unterhalb 40°C, beispielsweise bei Temperaturen des Bindemittels zwischen 15 und 30°C bewerkstelligt werden. Vorteilhafterweise weist das Bindemittel aber Temperaturen auf, bei denen es bereits in Form einer Schmelze, also oberhalb des Erweichungspunkts, insbesondere in Form einer vollständigen Schmelze, vorliegt. Bevorzugte Temperaturen der Schmelze liegen bei 60 bis 150°C unter besonderer Bevorzugung des Temperaturbereichs von 80 bis 120°C. Während des Mischvorgangs, der bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur erfolgt, erstarrt die Schmelze nahezu augenblicklich, und das Vorgemisch liegt in fester, rieselfähiger Form vor.

In verschiedenen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der hierin beschriebenen Extrudate erfolgt das Verfahren unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei in dem Verfahren zunächst ein Vorgemisch hergestellt wird, welches Bestandteile, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und dann unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in das Vorgemisch in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird. Dabei gelten in bevorzugten Ausführungsformen die Maßgaben, dass

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist, und

- im Vorgemisch mindestens ein Bestandteil enthalten ist, der bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Bestandteile des Extrudats ausübt, bei der Wiederauflösung des Extrudats in wässriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "im wesentlichen wasserfrei" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigen, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch liegt. Wasser kann dementsprechend im Wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45°C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Bestandteile, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden, also nicht in freier Form vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, dass der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können - mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside - separat hergestellte Bestandteile sein, welche pulverförmig oder partikulär (feinteilig bis grob), auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder (Wirbelschicht-) Granulate etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Bestandteile an sich ist unwesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muss, dass das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. Ebenso ist es möglich, dass im Vorgemisch feste Bestandteile eingesetzt werden, die als Träger von Flüssigkeiten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Bestandteile können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Bestandteile vorzugsweise rieselfähig sind und auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45°C rieselfähig bzw. zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, dass im Vorgemisch Bestandteile mit maximal 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 7 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt

werden. Freies Wasser, also Wasser das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher "in flüssiger Form" vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen, beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Bindemittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, dass der Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt herabgesetzt und das Endprodukt sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

Wie in der EP-A-0 931 137 beschrieben, hat es sich erwiesen, dass es keineswegs gleichgültig ist, an oder in welchen/m festen Bestandteil das Wasser gebunden ist. So ist das Wasser, das an Buildersubstanzen wie Zeolith oder Silikate, insbesondere wenn das Wasser an Zeolith A, Zeolith P und/oder Zeolith X gebunden ist, als weniger kritisch anzusehen. Hingegen ist es bevorzugt, dass Wasser, welches an andere feste Bestandteile als an die genannten Buildersubstanzen gebunden ist, vorzugsweise in Mengen von weniger als 3 Gew.-% im Vorgemisch enthalten ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist es daher bevorzugt, dass der Gehalt an gebundenem Wasser im Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt und/oder der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser weniger als 7 Gew.-% und insbesondere maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Vorgemisch gar kein Wasser enthält, das nicht an die Buildersubstanzen gebunden ist. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da in der Regel durch die übrigen Bestandteile zumindest immer Spuren von Wasser eingeschleppt werden.

Der Gehalt der im Vorgemisch eingesetzten festen Bestandteile an bei Temperaturen unterhalb 45°C nicht-wässrigen Flüssigkeit beträgt vorzugsweise ebenfalls bzw. zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 6 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere werden in dem Vorgemisch feste Bestandteile eingesetzt, welche übliche bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthalten, die nach allen bekannten Herstellungsarten - beispielsweise durch Sprühtrocknung, Granulierung oder Bedüsung von Trägerbeads - separat hergestellt wurden. Auf diese Weise können Vorgemische hergestellt werden, welche beispielsweise bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise darunter, insbesondere bis maximal 8 Gew.-% und beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das fertige Mittel, zulassen.

Bestandteile, welche Wasser in der oben angegebenen Form enthalten und/oder als Träger für Flüssigkeiten, insbesondere für bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside dienen, also diese bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffe enthalten und erfindungsgemäß eingesetzt werden können, weisen auf keinen Fall einen Erweichungspunkt unterhalb 45°C auf. Ebenso weisen die separat eingesetzten einzelnen Bestandteile/Rohstoffe einen Schmelzpunkt von wenigstens 45°C auf. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt aller im

Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe und Bestandteile oberhalb von 45°C und vorteilhafterweise bei mindestens 50°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung mindestens 90 Gew.-% der im Vorgemisch eingesetzten Bestandteile einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt auf als unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden. In der Praxis werden die Verfahrenstemperaturen schon allein aus ökonomischen Gründen nicht oberhalb von 150°C, vorzugsweise nicht oberhalb von 120°C liegen. Somit werden mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Bestandteile einen Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt oberhalb von 150°C aufweisen. In der Regel liegt der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt sogar weit oberhalb dieser Temperatur. Falls Inhaltsstoffe eingesetzt werden, die sich unter Temperatureinfluss zersetzen, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat, so liegt die Zersetzungstemperatur dieser Inhaltsstoffe bei einem Druck von 1 und insbesondere bei höheren Drucken, die in den Extrusionsverfahren vorliegen, ebenfalls signifikant oberhalb von 45°C. Vorzugsweise werden solche Inhaltsstoffe aber erst nach dem Extrusionsvorgang zugesetzt.

Das Vorgemisch kann zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische, Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol (genauere Beschreibung siehe oben), enthalten. Die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside kann in den Mengen erfolgen, die noch sicherstellen, dass das Vorgemisch in rieselfähiger Form vorliegt. Falls derartige flüssige Niotenside in das Vorgemisch eingebracht werden, so ist es bevorzugt, dass flüssige Niotenside und das desintegrierend wirkende Bindemittel getrennt voneinander in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die flüssigen Niotenside in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren insbesondere mittels Düsen auf den Pulverstrom aufgebracht und von letzterem aufgesaugt.

Das Zusammenfügen der Bestandteile unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung erfolgt durch Extrudieren. Der eigentliche Extrusionsvorgang erfolgt beispielsweise bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, dass die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20°C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des

Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, dass eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20°C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, dass auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Vorzugsweise liegt die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten, insbesondere beträgt sie maximal 3 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP- B-0 486 592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A- 94/09111 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, dass das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die im Rahmen der nun vorliegenden Erfindung mit Ausnahme der obengenannten nichtionischen Tenside jedoch nicht in flüssiger und insbesondere nicht in wässriger, sondern in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patenmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels

eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmig bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im Wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im Einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepasst sein können. Im Allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 2 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer bevorzugten Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1.

Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebende Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so dass letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA- Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, dass in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung nun vor, dass die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, dass die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das eingesetzte Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis 75°C auf; Verfahrenstemperaturen, welche maximal 10°C und insbesondere maximal 5°C oberhalb Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt, haben sich dabei als besonders günstig erwiesen.

Unter diesen Verfahrensbedingungen übt das Bindemittel zusätzlich zu den bisher genannten Wirkungsweisen auch noch die Funktion eines Gleitmittels aus und verhindert oder verringert

zumindest das Anstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischern/Granulatoren oder Walzen.

Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 60°C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 60°C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, dass Austrittstemperaturen von 40 bis 55°C besonders vorteilhaft sind.

Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, dass die Teilchengrößenverteilung des Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, dass ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

Dadurch, dass das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei - d. h. mit Ausnahme von Wassergehalten ("Verunreinigungen") der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei - durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozess minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Extrudat, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Mit besonderer Bevorzugung werden Extrudate bereitgestellt, welche Kugelform bzw. Perlenform aufweisen.

Wasch- und Reinigungsmittel

Die erhaltenen Extrudate können entweder direkt als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Die Verwendung der Extrudate als Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. als Bestandteil von solchen Mitteln ist somit ebenfalls Bestandteil der Erfindung.

Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im Allgemeinen erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den

deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 24 287.4 und DE-A-195 47 457.0 dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte (Extrudate), welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration, wobei dieselben Bindemittel wie in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulate wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 24 287.4 und DE-A-195 47 457.0 verwiesen.

Unter Aufbereitung wird im Allgemeinen verstanden, dass die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte als Basisformulierung dienen, zu denen andere Inhaltsstoffe, gegebenenfalls auch andere vorformulierte Bestandteile zugemischt werden. Hier sei auf die Beschreibungen der zitierten Patentanmeldungen und Patentschriften, insbesondere also auf das europäische Patent EP-B-0 486 592 sowie die deutschen Patentanmeldungen P 195 19 139.0, P 195 24 287.4 und P 19 54 7457.0 verwiesen.

Die granularen Wasch- oder Reinigungsmittel der Erfindung enthalten die hierin beschriebenen Extrudate als Basisgranulat oder Basisextrudat typischerweise in Mengen von mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von 50 bis 80 Gew.-%. Zusätzlich zu den Extrudaten können die Wasch- und Reinigungsmittel weitere Bestandteile enthalten, die in solchen Mitteln üblicherweise enthalten sind. Solche Bestandteile werden im Folgenden detaillierter beschrieben, ohne dass diese Aufzählung abschließend ist. Die restlichen Bestandteile können nach jedem bekannten Verfahren hergestellt und zugemischt worden sein. Dabei ist es jedoch bevorzugt, dass auch diese restlichen Bestandteile nach den hierin beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Insbesondere wird dadurch ermöglicht, Basisgranulate und restliche Bestandteile mit angenähert gleicher Rieselfähigkeit, Schüttgewicht, Größe und Teilchengrößenverteilung herzustellen.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Soil-Release-Polymere, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze. Ferner können auch zusätzliche weitere Builder und Tenside zugesetzt werden.

Die Mittel können beispielsweise Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (Soil Release Polymere (SRP)). Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose

und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere. Die Menge derartiger Polymere in dem Endprodukt beträgt üblicherweise 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-%.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen. Es können beispielsweise Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Carbonat, insbesondere Natriumcarbonat, und/oder Bicarbonat, insbesondere Natriumbicarbonat, eingesetzt, typischerweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%.

Auch organische Builder, insbesondere auch Citrat, können in den granularen Wasch- und Reinigungsmitteln formuliert werden. Die Menge an Citrat in dem Endprodukt kann dabei 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1-3 Gew.-% betragen.

Als weitere Tenside können beispielsweise weitere Alkylbenzolsulfonate zugesetzt werden, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%.

Zu Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln können auch saure Salze oder leicht alkalische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder die obengenannten organischen Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefern persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische

Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C- Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/od N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N- Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N- acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/281 WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt wer Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 12 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C18-C24-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden a Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

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

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 an den Mitteln kann beispielsweise etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 5 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Mittel noch Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

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 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 Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können schließlich ebenfalls optische Aufheller, die wie oben beschrieben definiert sind, enthalten.

Zur Herstellung der hierin beschriebenen Wasch- und Reinigungsmittel sind beliebige, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren, geeignet.

Waschverfahren

Die hierin beschriebenen granularen Wasch- oder Reinigungsmittel werden insbesondere als Waschmittel in einem maschinellen Waschverfahren zu Reinigung von Textilien eingesetzt. Eine entsprechende Verwendung sowie solche Verfahren sind daher ebenfalls Bestandteil der Erfindung.

Waschverfahren, d.h. insbesondere Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass in einem oder mehreren Verfahrensschritten reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung dieses Mittels behandelt wird. In solchen Waschverfahren werden in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung Temperaturen von bis zu 95 °C oder weniger, 90 °C oder weniger, 60°C oder weniger, 50°C oder weniger, 40 °C oder weniger, 30°C oder weniger oder 20°C oder weniger, eingesetzt. Diese Temperaturangaben beziehen sich auf die in den Waschschritten eingesetzten Temperaturen.

Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für die Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben sind, sind auch auf die Mittel als solche sowie deren Verwendung anwendbar und umgekehrt.

Beispiele*Beispiel 1: Waschmittelrezepturen*

Tabelle 1 zeigt erfindungsgemäße Rohextrudate E1 und E2 im Vergleich mit bekannten, nicht erfindungsgemäßen Rohextrudaten V1 und V2. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der daraus formulierten Waschmittel (WE1, WE2, WV1, WV2).

Tabelle 1: Rohextrudat – Zusammensetzung (alle Angaben in Gew.-% Aktivsubstanz)

Bestandteil	V1	E1	V2	E2
LAS-Na (lineares Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz)	19,4	23,9	19,2	21,4
Fettalkoholsulfat	6,6	8,2	6,6	7,4
Fettalkoholether 7 EO	6,4	8,0	7,0	7,8
C16/18 Seife	1,0	0,7	1,0	1,1
HEDP, Tetranatriumsalz	1,2	1,4	1,2	1,3
Polycarboxylat	4,0	4,5	2,9	3,2
PEG4000	2,2	2,2	2,2	2,2
Trinatriumcitrat	4,4	-	4,4	-
Zeolith A	36,8	39,3	38,5	42,8
NaCl	0,1	0,1	-	-
Natriumcarbonat	0,02	0,03	-	-
Natriumsulfat	5,2	0,3	3,3	0,2
DTI	0,4	0,4	0,77	0,86
Weitere Bestandteile (Wasser, Reste)	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

Tabelle 2: Waschmittelzusammensetzung (alle Angaben in Gew.-% Aktivsubstanz)

Bestandteil	WV1	WE1	WV2	WE2
Rohextrudat (Tabelle 1)	51,0 (V1)	51,0 (E1)	75,0 (V2)	75,0 (E2)
Alkylbenzolsulfonat	4,0	4,0	5,0	5,0
SRP	2,0	2,0	2,0	2,0
Carboxymethylcellulose	2,5	2,5	2,5	2,5
Trinatriumcitrat	2,0	2,0	4,3	4,3
Natriumpercarbonat	21,0	21,0	-	-
TAED	12,0	12,0	-	-
Entschäumer	1,0	1,0	1,2	1,2
Zitronensäure	-	-	1,8	1,8
Bicarbonat	-	-	1,3	1,3
Soda	-	-	1,2	1,2

Enzyme	4,0	4,0	4,0	4,0
Weitere Bestandteile (Wasser, Reste)	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

Beispiel 2: Physikalische Daten

Zur Bestimmung der Partikelgrößen wurden 100 g Rohextrudat bzw. Waschmittel mittels eines VE1000 Siebes der Firma Retsch GmbH für 2 Minuten in einem Intervall von 10 Sekunden und einer Amplitude von 2mm gesiebt. Dazu wurde ein Siebsatz in der Weise zusammengesetzt, dass die Maschenweite nach unten hin abnimmt. Dieser Satz wird mit einem Abschlussboden versehen und in die Prüfsiebmaschine eingesetzt. Dann wurde die Probe auf das oberste Sieb gegeben. Nach dem Sieben wurde der Anteil der Partikel pro Sieb gravimetrisch bestimmt, indem die unterschiedlichen Fraktionen einschließlich der in den Siebmaschen hängengebliebenen Teilchen in Wägeschalen überführt und ausgewogen wurden.

Zur Messung der Schüttdichte wurden das Gewicht eines Liters der Rohextrudate bzw. Waschmittel unter Verwendung eines Schüttdichteprüfgeräts mit genormtem Zylinder bestimmt. Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgt gemäß DIN ISO 697, Jan. 1984.

Die Lösegeschwindigkeit wurde bestimmt indem 7,3 g der Rohextrudate bzw. Waschmittel bei 30°C unter Rühren (800 rpm) in 1 L deionisiertem Wasser gelöst wurden und der nicht gelöste Anteil nach 90 s gravimetrisch bestimmt wurde. Hierzu wurde ein 2 L Becherglas mit 115 mm Innendurchmesser unter Verwendung eines IKA Rührwerks (350 mm Rührwelle, 1,5 +/- 0,5 mm über dem Boden des Becherglases montiert) verwendet. Nach 90 s wurde ungelöster Feststoff über ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,2 mm abfiltriert und bei 80°C für mindestens 2 h getrocknet.

Tabellen 3 und 4 zeigen, dass überraschend gefunden wurde, dass für das erfindungsgemäße Rohextrudat und das resultierende Waschmittel trotz zunehmender Partikelgröße die Schüttdichte abnimmt sowie die Lösegeschwindigkeit verbessert wird.

Tabelle 3: Partikelgrößen, Schüttdichte und Löslichkeit der Rohextrudate aus Tabelle 1

	V1	E1	V2	E2
Partikelgröße (Anteil in Gew.-%)				
>2,0 mm	1	3	0	4
>1,8 mm	2	15	8	14
>1,6 mm	80	65	69	59
>1,4 mm	11	8	11	8
>1,25 mm	4	6	6	9

>1,0 mm	1	2	2	3
>0,8 mm	1	1	2	2
>0,4 mm	0	0	0	0
0,4-0 mm	0	0	0	0
Schüttdichte (g/L)	700	650	740	620
Löslichkeit (Restfeststoff in Gew.-%)	5,4	1,7	4,9	1,8

Tabelle 4: Partikelgrößen, Schüttdichte und Löslichkeit der Waschmittel aus Tabelle 2

	WV1	WE1	WV2	WE2
Partikelgröße (Anteil in Gew.-%)				
>2,0 mm	1	2	1	4
>1,8 mm	3	11	7	14
>1,6 mm	44	37	55	52
>1,4 mm	9	8	10	8
>1,25 mm	14	14	11	10
>1,0 mm	11	11	7	6
>0,8 mm	16	14	9	5
>0,4 mm	1	1	1	0
0,4-0 mm	0	0	0	0
Schüttdichte (g/L)	730	720	780	680
Löslichkeit (Restfeststoff in Gew.-%)	9,7	7,2	7,3	5,0

Patentansprüche

1. Wasch- oder reinigungsaktives, teilchenförmiges Extrudat, enthaltend anionische und/oder nichtionische Tenside und Buildersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-% Trinatriumcitrat, insbesondere Alkalicitrat, weiter bevorzugt Citrat, und weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, noch bevorzugt weniger als 2 Gew.-% anorganische Elektrolyte, insbesondere anorganische Salze, enthält.
2. Extrudat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudats mindestens 25 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-% anionische Tenside enthält.
3. Extrudat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat mindestens 15 Gew.-%, insbesondere mindestens 20 Gew.-% an Buildersubstanzen, insbesondere Zeolith, enthält.
4. Extrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat ferner mindestens ein Bindemittel enthält, insbesondere in einer Menge von mindestens 1 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-% bezogen auf das Extrudat.
5. Extrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat
 - (1) zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit einer Teilchengröße > 400 µm besteht; und/oder
 - (2) mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße > 1,8 mm enthält; und/oder
 - (3) zu 100 Gew.-% aus Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 70 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 1,4 und 1,8 mm aufweist, besteht.
6. Wasch- oder reinigungsaktives Extrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Extrudat ein Schüttgewicht von mehr als 600 g/l, insbesondere 625 - 700 g/l aufweist.
7. Granulares Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend das wasch- oder reinigungsaktive Extrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, insbesondere in einer Menge von mindestens

30 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel.

8. Verfahren zur Herstellung eines wasch- oder reinigungsaktiven Extrudats nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mittels Extrusion, dadurch gekennzeichnet, dass ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten wird.
9. Verwendung eines granularen Wasch- oder Reinigungsmittels nach Anspruch 7 als Waschmittel in einem maschinellen Waschverfahren zu Reinigung von Textilien.
10. Verwendung eines wasch- oder reinigungsaktiven Extrudats nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Bestandteil eines Waschmittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D11/00 C11D17/06 C11D1/83
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/34994 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25 September 1997 (1997-09-25) page 16, paragraph 1-4; examples 9,10; table 5 page 4, paragraph 2 page 11, last paragraph	1-10
X	WO 94/13771 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BOECKER MONIKA [DE]; KRINGS PETER [DE]; PASTURA AMER) 23 June 1994 (1994-06-23) page 16; example 3 page 13, last paragraph page 3, paragraph 1	1-3,6-10
X	US 2003/027741 A1 (WEUTHEN MANFRED [DE] ET AL) 6 February 2003 (2003-02-06) page 14, paragraph 0103; example 3; table 1	1,3-5, 7-10
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2016

Date of mailing of the international search report

01/06/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gault, Nathalie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/054279

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/048926 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; BONSALL) 19 April 2012 (2012-04-19) page 8, line 24 - page 10, line 5; example 1 -----	1,2,4, 7-10
X	US 5 334 324 A (ZEISE CHRISTIANE [DE] ET AL) 2 August 1994 (1994-08-02) column 7, line 48 - column 9, line 9; examples 1-7; table 1 claims 1,8 page 4, lines 20-30 -----	1,4-10
X	WO 95/17498 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 29 June 1995 (1995-06-29) page 21, lines 1-18 -----	1,3-5, 7-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/054279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9734994	A1	25-09-1997	AT 210179 T 15-12-2001
		DE 19611013 A1 25-09-1997	
		EP 0888449 A1 07-01-1999	
		ES 2169357 T3 01-07-2002	
		WO 9734994 A1 25-09-1997	
WO 9413771	A1	23-06-1994	AT 159044 T 15-10-1997
		DE 4242185 A1 16-06-1994	
		DE 59307518 D1 13-11-1997	
		EP 0674700 A1 04-10-1995	
		ES 2109662 T3 16-01-1998	
		JP H08504458 A 14-05-1996	
		WO 9413771 A1 23-06-1994	
US 2003027741	A1	06-02-2003	DE 19962883 A1 12-07-2001
		EP 1240287 A1 18-09-2002	
		ES 2225284 T3 16-03-2005	
		US 2003027741 A1 06-02-2003	
		WO 0148132 A1 05-07-2001	
WO 2012048926	A1	19-04-2012	AR 083370 A1 21-02-2013
		AU 2011316094 A1 11-04-2013	
		CA 2813697 A1 19-04-2012	
		CL 2013001023 A1 06-12-2013	
		CN 103154226 A 12-06-2013	
		EP 2627750 A1 21-08-2013	
		ES 2542240 T3 03-08-2015	
		US 2013287940 A1 31-10-2013	
		WO 2012048926 A1 19-04-2012	
US 5334324	A	02-08-1994	DE 4024759 A1 06-02-1992
		EP 0541603 A1 19-05-1993	
		JP H05509119 A 16-12-1993	
		US 5334324 A 02-08-1994	
		WO 9202608 A1 20-02-1992	
WO 9517498	A1	29-06-1995	AT 180508 T 15-06-1999
		DE 69418727 D1 01-07-1999	
		DE 69418727 T2 02-03-2000	
		DK 0737241 T3 08-11-1999	
		EP 0737241 A1 16-10-1996	
		ES 2131803 T3 01-08-1999	
		GR 3030836 T3 30-11-1999	
		MA 23406 A1 01-07-1995	
		TR 27979 A 16-11-1995	
		US 5534196 A 09-07-1996	
		WO 9517498 A1 29-06-1995	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D11/00 C11D17/06 C11D1/83 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/34994 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25. September 1997 (1997-09-25) Seite 16, Absatz 1-4; Beispiele 9,10; Tabelle 5 Seite 4, Absatz 2 Seite 11, letzter Absatz -----	1-10
X	WO 94/13771 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BOECKER MONIKA [DE]; KRINGS PETER [DE]; PASTURA AMER) 23. Juni 1994 (1994-06-23) Seite 16; Beispiel 3 Seite 13, letzter Absatz Seite 3, Absatz 1 -----	1-3,6-10
X	US 2003/027741 A1 (WEUTHEN MANFRED [DE] ET AL) 6. Februar 2003 (2003-02-06) Seite 14, Absatz 0103; Beispiel 3; Tabelle 1 ----- -/--	1,3-5, 7-10
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Mai 2016		01/06/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gault, Nathalie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/048926 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; BONSALL) 19. April 2012 (2012-04-19) Seite 8, Zeile 24 - Seite 10, Zeile 5; Beispiel 1 -----	1,2,4, 7-10
X	US 5 334 324 A (ZEISE CHRISTIANE [DE] ET AL) 2. August 1994 (1994-08-02) Spalte 7, Zeile 48 - Spalte 9, Zeile 9; Beispiele 1-7; Tabelle 1 Ansprüche 1,8 Seite 4, Zeilen 20-30 -----	1,4-10
X	WO 95/17498 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 29. Juni 1995 (1995-06-29) Seite 21, Zeilen 1-18 -----	1,3-5, 7-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/054279

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9734994	A1	25-09-1997	AT 210179 T 15-12-2001
		DE 19611013 A1	25-09-1997
		EP 0888449 A1	07-01-1999
		ES 2169357 T3	01-07-2002
		WO 9734994 A1	25-09-1997
WO 9413771	A1	23-06-1994	AT 159044 T 15-10-1997
		DE 4242185 A1	16-06-1994
		DE 59307518 D1	13-11-1997
		EP 0674700 A1	04-10-1995
		ES 2109662 T3	16-01-1998
		JP H08504458 A	14-05-1996
		WO 9413771 A1	23-06-1994
US 2003027741	A1	06-02-2003	DE 19962883 A1 12-07-2001
		EP 1240287 A1	18-09-2002
		ES 2225284 T3	16-03-2005
		US 2003027741 A1	06-02-2003
		WO 0148132 A1	05-07-2001
WO 2012048926	A1	19-04-2012	AR 083370 A1 21-02-2013
		AU 2011316094 A1	11-04-2013
		CA 2813697 A1	19-04-2012
		CL 2013001023 A1	06-12-2013
		CN 103154226 A	12-06-2013
		EP 2627750 A1	21-08-2013
		ES 2542240 T3	03-08-2015
		US 2013287940 A1	31-10-2013
		WO 2012048926 A1	19-04-2012
US 5334324	A	02-08-1994	DE 4024759 A1 06-02-1992
		EP 0541603 A1	19-05-1993
		JP H05509119 A	16-12-1993
		US 5334324 A	02-08-1994
		WO 9202608 A1	20-02-1992
WO 9517498	A1	29-06-1995	AT 180508 T 15-06-1999
		DE 69418727 D1	01-07-1999
		DE 69418727 T2	02-03-2000
		DK 0737241 T3	08-11-1999
		EP 0737241 A1	16-10-1996
		ES 2131803 T3	01-08-1999
		GR 3030836 T3	30-11-1999
		MA 23406 A1	01-07-1995
		TR 27979 A	16-11-1995
		US 5534196 A	09-07-1996
		WO 9517498 A1	29-06-1995