

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 500 696 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.01.2005 Patentblatt 2005/04

(51) Int Cl.7: **C11D 3/42**, C11D 3/39

(21) Anmeldenummer: **04017149.8**

(22) Anmeldetag: **21.07.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL HR LT LV MK

• **Lerch, Alexander, Dr.**

63571 Gelnhausen (DE)

• **Reinhardt, Gerd, Dr.**

65779 Kelkheim (DE)

(30) Priorität: **25.07.2003 DE 10334045**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**

65929 Frankfurt am Main (DE)

(74) Vertreter: **Paczkowski, Marcus, Dr. et al**

Clariant Service GmbH

Patente, Marken, Lizenzen

Am Unisys-Park 1

65843 Sulzbach (DE)

(72) Erfinder:

• **Borchers, Georg, DI.**

61231 Bad Nauheim (DE)

(54) **Additive für Wasch- und Reinigungsmittel**

(57) Additive für Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Granulat vorliegen und im wesentlichen bestehen aus

a) einer Wirksubstanz für Wasch- und Reinigungsmittel und

b) einem optischen Aufheller.

EP 1 500 696 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Additive für Wasch- und Reinigungsmittel, die im wesentlichen aus einer Wirksubstanz und gegebenenfalls einem Granulierhilfsmittel bestehen und die zur Verbesserung der Farbqualität einen optischen Aufheller enthalten.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel, wie zum Beispiel Waschpulver, Fleckensalze oder Maschinengeschirrspülmittel enthalten verschiedene Arten von Wirksubstanzen, wie beispielsweise Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Farbfixiermittel, Farbübertragungsinhibitoren, Komplexbildner oder Enzyme. Diese Wirksubstanzen müssen ein helles Aussehen aufweisen, das sich auch in Gegenwart weiterer Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln nicht ändert.

[0003] Es wurde nun gefunden, dass man diesen Wirksubstanzen ein helles Aussehen geben kann, indem man einen optischen Aufheller zugibt. Diese Mischung aus Wirksubstanz und optischem Aufheller soll im folgenden als Additiv für Wasch- und Reinigungsmittel bezeichnet werden.

[0004] Gegenstand der Erfindung sind Additive für Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Granulat vorliegen und im wesentlichen bestehen aus

- a) einer Wirksubstanz für Wasch- und Reinigungsmittel und
- b) einem optischem Aufheller

[0005] Bevorzugte Wirksubstanzen sind Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Farbfixiermittel, Farbübertragungsinhibitoren, Komplexbildner oder Enzyme.

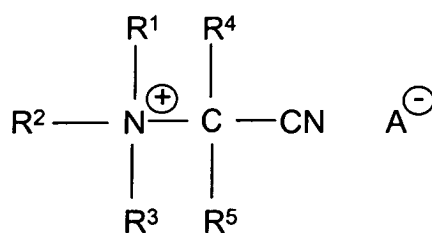
[0006] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren und/ oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Das erzielbare Bleichergebnis wird bestimmt durch Art und Reaktivität der gebildeten Peroxycarbonsäure, die Struktur der zu perhydrolysierenden Bindung, sowie die Wasserlöslichkeit des Bleichaktivators.

Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt es sich dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die bereits in der Waschpulvermischung, begünstigt durch die vorhandene Restfeuchte, mit dem Bleichmittel wie z.B. Natriumperborat reagieren, wenn beide Komponenten ungeschützt vorliegen.

[0007] Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglucuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den Schriften DE 196 16 693, DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acyliertes Sorbitol und Mannitol bzw deren in EP 525 239 beschriebene Mischungen, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/ oder Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Auch Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG), 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH), Nonanoylcaprolactamphenylsulfonatester (APES), Nitrilotriacetat (NTA) werden als Bleichaktivatoren eingesetzt.

[0008] Diesen oben genannten Bleichaktivatoren haben im Temperaturbereich von 40°C bis 60°C den größten Wirkungsgrad.

[0009] Ammoniumnitrile der Formel 1 bilden eine besondere Klasse kationischer Bleichaktivatoren, die ihre Wirkung bereits bei Temperaturen unterhalb von 40°C entfalten. Verbindungen dieser Art und deren Verwendung als Bleichaktivator in Bleichmitteln sind in EP-A-0 303 520, EP-A-0 464 880, EP-A-0 458 396, EP-A-0 897 974 und EP-A-0 790 244 beschrieben.



Formel 1

worin R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind, und für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen, C₂-C₂₄-Alkenylgruppen oder für C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkylgruppen, substituiert oder unsubstituiertes Benzyl stehen, oder worin R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 C-Atomen bilden, der mit C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁- bis C₅-Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von Kohlenstoffatomen ein oder zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatome, eine Gruppe N-R⁶ oder eine Gruppe R³-N-R⁶ enthalten kann, worin R⁶ Wasserstoff, C₁- bis C₅-Alkyl, C₂- bis C₅-Alkenyl, C₂- bis C₅-Alkyl, Phenyl, C₇- bis C₉-Aralkyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, C₁- bis C₆-Alkanoyl, Cyanomethyl oder Cyan ist, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder C₁-C₃-Alkylphenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl sind, wobei insbesondere R⁴ Wasserstoff bedeutet, wenn R⁵ keinen Wasserstoff bedeutet, und A für ein Anion, beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat steht.

[0010] Als Vergrauungsinhibitoren kommen in Betracht Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und Polyvinylpyrrolidon

[0011] Soil Release Polymere als Wirksubstanzen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise Oligoester, enthaltend Dicarbonsäureeinheiten und Dioleinheiten (Glykol-, Alkylglykol- und/oder Polyoleinheiten, insbesondere Polyalkylenpolyglykoleinheiten). Diese Oligoester werden vorzugsweise erhalten durch Polykondensation von einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Ester mit Diolen, beispielsweise Ethylenglykol und/oder Polyolen. Gegebenenfalls können diese Ester auch Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Sulfoisophthalsäure, Sulfobenzoesäure, Isethionsäure, C₁-C₄-Alkohole, oxalkylierte C₁-C₂₄-Alkohole, oxalkylierte C₆-C₁₈-Alkylphenole und/oder oxalkylierte C₈-C₂₄-Alkylamine als Monomere enthalten. Zur Herstellung der Oligoester eignen sich beispielsweise als Dicarbonsäureeinheit Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure sowie die Mono- und Dialkylester mit C₁-C₆-Alkoholen, wie Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat und Di-n-propylterephthalat, aber auch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, sowie die Mono- und Dialkylester der Carbonsäuren mit C₁-C₆-Alkoholen, z.B. Oxalsäurediethylester, Bernsteinsäurediethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäuremethylester, Adipinsäurediethylester, Adipinsäure-di-n-butylester, Fumarsäureethylester und Maleinsäuredimethylester, sowie Dicarbonsäureanhydride, wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid. Als Polyoleinheit bevorzugt sind Polyethylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis 3000. Desweiteren enthalten SRPs als weitere Komponente wasserlösliche Anlagerungsprodukte von 5 bis 80 mol mindestens eines Alkylenoxids an 1 mol C₁-C₂₄-Alkohole, C₆-C₁₈-Alkylphenole oder C₈-C₂₄-Alkylamine. Bevorzugt sind Mono-methylether von Polyethylenglykolen.

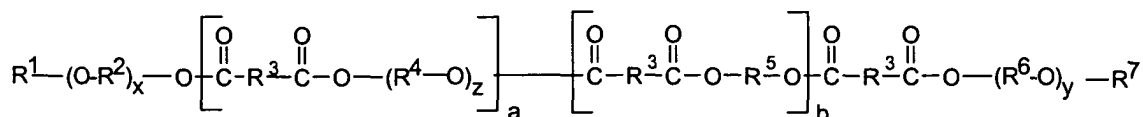
Geeignete Alkohole, die alkoxyliert werden, sind beispielsweise Octylalkohol, Decylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol oder Stearylalkohol, insbesondere aber Methanol, sowie die nach dem Ziegler-Verfahren erhältlichen Alkohole mit 8 bis 24 C-Atomen oder die entsprechenden Oxoalkohole. Von den Alkylphenolen haben insbesondere Octylphenol, Nonylphenol und Dodecylphenol Bedeutung. Von den in Betracht kommenden Alkylaminen verwendet man insbesondere die C₁₂-C₁₈-Monoalkylamine.

[0012] Als Polyole kommen beispielsweise in Frage Pentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,3-Hexantriol, Sorbit, Mannit und Glycerin.

[0013] Besonders geeignet sind auch die aus EP 241 985 bekannten Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylenund/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C₁-C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, die in EP 253 567 beschriebenen schmutzablösevermögenden Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 g/mol aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt, und die aus EP 272 033 bekannten, zumindest anteilig durch C₁-C₄-Alkyloder Acylreste endgruppenverschlossenen Polyester mit Polypropylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten.

[0014] Gleichfalls bevorzugt sind Oligoester aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt und deren Einsatz in Waschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben ist, sowie Oligoester mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 g/mol aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, die gemäß DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden können.

[0015] Ebenfalls bevorzugt sind die in DE 19 644 034 beschriebenen Oligoester der Formel



worin

- 10 R^1 und R^7 lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl,
 R^2 und R^6 Ethylen,
 R^3 1,4-Phenylen,
 R^4 Ethylen,
 R^5 Ethylen, 1,2-Propylen oder statistische Gemische von beliebiger Zusammensetzung von beiden,
15 x und y unabhängig voneinander eine Zahl zwischen 1 und 500,
 z eine Zahl zwischen 10 und 140,
 a eine Zahl zwischen 1 und 12,
 b eine Zahl zwischen 7 und 40,

20 bedeuten, wobei $a+b$ mindestens gleich 11 ist.

[0016] Bevorzugt bedeuten unabhängig voneinander

- R^1 und R^7 lineares oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl,
 x und y eine Zahl zwischen 3 und 45,
25 z eine Zahl zwischen 18 und 70,
 a eine Zahl zwischen 2 und 5,
 b eine Zahl zwischen 8 und 12,

30 **[0017]** $a+b$ eine Zahl zwischen 12 und 18 oder zwischen 25 und 35. Die in DE 19 644 034 beschriebenen Oligoester werden aus Dimethylterephthalat, Ethylen- und/oder Propylenglykol, Polyethylenglykol und C_1 - bis C_{18} -Alkylpolyethylenglykol unter Zusatz eines Katalysators zunächst durch Umesterung bei Temperaturen von 160 bis ca. 220°C und destillativer Abtrennung des Methanols bei Normaldruck und anschließender destillativer Abtrennung der überschüssigen Glykole bei Temperaturen von 160 bis ca. 240°C erhalten.

35 **[0018]** Die Erfindung schließt Farbfixiermittel als Wirksubstanzen ein, beispielsweise Farbfixiermittel, die erhalten werden durch Umsetzung von Diethylentriamin, Dicyandiamid und Amidoschwefelsäure, Aminen mit Epichlorhydrin, beispielsweise Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin oder Dimethylamin und Epichlorhydrin oder Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumchlorid, oder Dicyandiamid, Ethylendiamin und Formaldehyd oder Cyanamid mit Aminen und Formaldehyd oder Polyaminen mit Cyanamiden und Amidoschwefelsäure oder Cyanamiden mit Aldehyden und Ammoniumsalzen, aber auch Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

40 **[0019]** Auch Farbübertragungsinhibitoren kommen in Betracht, beispielsweise Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

45 **[0020]** Erfindungsgemäß können ebenso pulverförmige oder granulatförmige Komplexbildner mit hellem Aussehen hergestellt werden, beispielsweise Aminocarboxylate, wie Ethylendiamintetraacetat, N-Hydroxyethylethylendiamintriacetat, Nitrilotriacetat, Ethylendiamintetrapropionat, Triethylentetraaminhexaacetat, Diethylentriaminpentaacetat, Cyclohexandiamintetraacetat, Phosphonate, beispielsweise Azacycloheptandiphosphonat, Na-Salz, Pyrophosphate, Etdronsäure (1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxyethylan-1,1-diphosphonsäure, Acetophosphonsäure) und ihre Salze, Aminophosphonate, wie Ethylendiamintetrakis (methylenphosphonat), Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonat), Amintrimethylenphosphonsäure, Cyclodextrine, sowie polyfunktional substituierte aromatische Komplexbildner, wie Dihydroxydisulfobenzol und auch Ethylendiamindisuccinate.

55 **[0021]** Erfindungsgemäß können auch Enzym-Granulate aufgehellt werden. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Pullinasen, Cutinasen, und Cellulasen, Peroxidasen bzw. deren Gemische in Frage. An Proteasen stehen zur Verfügung BLAP®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect®, Oxp und/oder Duraxym®, an Amylasen Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Pruafect® OxAm, an Lipasen, Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®.

Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

[0022] Als optische Aufheller eignen sich alle bekannten optischen Aufheller, wie in "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, Verlag John Wiley & Sons, New York (1982) und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Optical Brighteners", A.E. Siegrist, Eckhardt, J. Kaschig, E. Schmidt, Vol. A18, Verlag VCH Publishers, New York (1991), pp. 153-176 CC beschrieben.

[0023] Als optische Aufheller können eingesetzt werden cyclische Kohlenwasserstoffe wie Distyrylbenzole, Distyrylbiphenyle, Diphenylstilbene, Triazinylaminostilbene, Stilbenyl-2H-triazole, beispielsweise Stilbenyl-2H-naphtho[1,2-d]triazole und Bis(1,2,3-triazol-2-yl)stilbene, Benzoxazole, beispielsweise Stilbenylbenzoxazol und Bis(benzoxazol), Furane, Benzofurane und Benzimidazole, beispielsweise Bis(benzo[b]furan-2-yl)biphenyl und cationische Benzimidazole, 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin, Cumarin, Naphthalimide, 1,3,5-2-yl-Derivate, Methincyanin und Dibenzothiophen-5,5-oxid.

Bevorzugt sind anionische optische Aufheller, insbesondere sulfonierte Verbindungen.

[0024] Des weiteren kommen in Betracht Triazinylaminostilbene, Distyrylbiphenyle und Mischungen daraus, 2-(4-Styrylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol, 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)stilben, Aminocumarin, 4-Methyl-7-Ethylaminocumarin, 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen, 1,3-Diphenylpyrazolin, 2,5-Bis(benzoxazol-2-yl)thiophene, 2-Styryl-naphtho[1,2-d]oxazol, 2-(4-styryl-3-sulfophenyl)-2Hnaphtho[1,2-d]triazol und 2-(Stilben-4-yl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol.

[0025] Die erfindungsgemäßen Bleichaktivator-Granulate enthalten optische Aufheller in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,002 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,003 Gew.-% bis 0,4 Gew.-%.

[0026] Die erfindungsgemäßen Additive werden hergestellt, indem man eine oder auch mehrere Wirksubstanzen mit einem oder mehreren optischen Aufhellern mischt, wobei gegebenenfalls auch übliche Granulierhilfsmittel zugegeben werden können, und diese Mischung anschließend nach an sich bekannten Verfahren granuliert. Die Wirksubstanzen können dabei in fester Form, in Form einer Schmelze, in Suspension oder in gelöster Form eingesetzt werden. Gleiches gilt für die Granulierhilfsmittel. Die optischen Aufheller können als Pulver, als Suspension, vorzugsweise jedoch in gelöster Form zugegeben werden.

[0027] Bei der Herstellung einer Flüssigkeitsmischung, die den optischen Aufheller enthält, kann sich ein Abfiltrieren ungelöster Aufheller-Anteile vor der weiteren Verarbeitung als vorteilhaft erweisen. Im Falle der Zugabe des optischen Aufhellers in Pulverform kann eine gezielte Vorbehandlung des Aufhellers, z.B. durch Mahlung, eine Verbesserung bei der Verarbeitung und/oder der erzielbaren Produktqualität bewirken.

[0028] Die Mischung der einzelnen Komponenten kann in üblichen, chargenweise oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtungen, die in der Regel mit rotierenden Mischorganen ausgerüstet sind, erfolgen, beispielsweise in einem Pflugschermischer für Feststoffmischungen oder einem Rührkessel für Flüssigmischungen. Je nach Wirksamkeit der Mischvorrichtung liegen die Mischzeiten für ein homogenes Gemisch im allgemeinen zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten.

[0029] In Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Mischung aus Wirksubstanz, dem optischen Aufheller und gegebenenfalls Granulierhilfsmittel ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung.

[0030] Im Falle einer pulverförmigen Wirksubstanz kann dieser Stoff mit einer wäßrigen Lösung eines Granulierhilfsmittels oder einer Lösung eines optischen Aufhellers bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen befeuchtet und anschließend granuliert und getrocknet werden. Als gängiger Prozeß ist hierbei die Mischeragglomeration denkbar, wobei z.B. Pflugschar-, Ringschicht- oder Schugi-Mischer zum Einsatz kommen können. Überwiegend werden die Mischer kontinuierlich betrieben, es ist aber für einige Mischertypen auch ein Batch-Betrieb denkbar.

Gemäß einer zweiten Variante kann man auch so vorgehen, dass man Granulierhilfsmittel und/oder optischen Aufheller und/oder Wasch- und Reinigungsmittel-Wirksubstanz auf eine Festsubstanz, beispielsweise auf einen festen Bleichaktivator oder geeigneten festen Träger (Kieselsäure) aufsprüht. Je nach aufgetragener Flüssigkeitsmenge kann eine anschließende Nachtrocknung, z.B. in einem Fließbett-Trockner, notwendig sein. Das Aufsprühen kann in einem geeigneten Mischer mit anschließender Trocknung oder aber auch direkt in einem Trockner erfolgen.

[0031] Die Herstellung kann auch in der Weise erfolgen, dass alle Komponenten (Wirksubstanz, optischer Aufheller und ggf. Granulierhilfsmittel) trocken vermischt und granuliert werden. Als gängiger Prozeß ist hierbei die Trockenkompaktierung auf Walzenkompaktoren mit anschließender Zerkleinerung denkbar. In einer Betriebsart besteht die Möglichkeit, zur Verbesserung der Kompaktiereigenschaften, vor dem Verpressen eine gewisse Flüssigkeitsmenge auf die trockene Pulvermischung zu sprühen. Hierbei kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn der optische Aufheller in der Hilfsflüssigkeit gelöst wird.

[0032] Bei einem weiteren Herstellverfahren werden alle Komponenten miteinander vermischt und durch Zusatz eines Plastifizierungsmittels, wie z.B. Polyethylenglykol eine plastisch verformbare Masse erzeugt, die anschließend durch Matrizenbohrungen gepreßt wird. Die so erzeugten Preßstränge können durch Einsatz von Abstreifern, Schneidmessern oder in Rondiergeräten auf die gewünschte Granulatlängen gekürzt werden. Gängige Apparate für diesen Prozeß sind z.B. Ringkollerpressen, Flachmatrizenpressen und Extruder. Als Plastifizierungsmittel wird sehr häufig Wasser oder aber auch eine schmelzbare Substanz eingesetzt. In Abhängigkeit des gewählten Plastifizierungsmittels kann nach der Granulierung eine Trocknung bzw. Kühlung der Granulate erforderlich werden.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Mischung aller Komponenten in Form einer Lösung

oder Suspension vor, die mittels eines Sprühprozesses in eine trockene Form überführt wird. Wird die Sprühflüssigkeit in einer Sprühtrocknung, z.B. in einem Düsen- oder Scheibenturm in Gleichstrom- oder Gegenstromfahrweise, verarbeitet, läßt sich ein feinkörniges Pulver erzeugen. Bei der Wirbelschichtgranulierung wird die Sprühflüssigkeit in einem Wirbelbett, bestehend aus einem Trägermaterial und/oder der Produktmischung, zu einem Granulat verarbeitet. Gängige Wirbelschichtapparate sind in runder oder rechteckiger Form ausgeführt und können absatzweise oder kontinuierlich betrieben werden.

[0034] Liegt die Mischung der Komponenten als Schmelze vor, ist neben den oben genannten Sprühprozessen mit Einsatz eines Kühlgases auch eine Erstarrung auf Kühlbändern oder -tellern denkbar. Die Auftragung der Schmelze kann in Form einer Schicht, von Streifen oder mittels Pastilliertechnik erfolgen. Nach Erstarren der Schmelze kann eine weitere Zerkleinerung auf die gewünschte Partikelgröße erforderlich werden. Die Produktschmelzen können auch in Mischern verarbeitet werden, wobei die Schmelze auf einen geeigneten Träger bzw. eine Mischung aus verschiedenen Feststoffen aufgetragen oder ausgesprüht wird und in analoger Weise zur Naßgranulierung granuliert wird. Anstelle der nachgeschalteten Trocknung ist hierbei eine Kühlung erforderlich.

[0035] Die erfindungsgemäß erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. In einer weiteren bevorzugten Verwendungsform können sie jedoch nach an sich bekannten Verfahren mit einer Coatinghülle versehen werden. Hierzu wird das Co-Granulat aus Wirksubstanzen und optischem Aufheller in einem zusätzlichen Schritt mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflusst werden können. Es kann sich als vorteilhaft erweisen, wenn der optische Aufheller auch in der Coatinghülle enthalten ist. Dabei kann sich der Gesamtanteil des im Endgranulat enthaltenen optischen Aufhellers in beliebiger Weise auf Kern und Coatinghülle verteilen.

[0036] Als Coatingmittel geeignet sind alle filmbildenden Substanzen, wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Fettalkohole, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische und kationische Polymere, Polyethylenglykole sowie Polyalkylenglykole.

[0037] Bevorzugt werden Coatingsubstanzen mit einem Schmelzpunkt von 30 - 100°C verwendet. Beispiele hierfür sowie ein Verfahren zur Aufbringung werden in EP-A-0 835 926 beschrieben. Das Aufbringen der Coatingmaterialien erfolgt in der Regel durch Aufsprühen der geschmolzenen oder in einem Lösemittel gelösten Coatingmaterialien. Das Coatingmaterial kann in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, auf den erfindungsgemäßen Granulatkern aufgebracht werden.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform können anionische oder nichtionische Tenside oder Polyalkylenglykole als Granulierhilfsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte anionische Tenside sind Alkalisalze, Ammoniumsalze, Aminosalze und Salze von Aminoalkoholen von folgenden Verbindungen: Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylamid-sulfate und -ethersulfate, Alkylarylpolyethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, Alkylarylsulfonate, α -Olefin-sulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkyläthersulfosuccinate, Alkylamidsulfosuccinate, Alkylsulfoacetate, Alkylpolyglycerin-carboxylate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphaten, Alkylsarcosinate, Alkylpolypeptidate, Alkylamidopolypeptidate, Alkylisethionate, Alkyltaurate, Alkylpolyglykolethercarbonsäuren oder Fettsäuren, wie Oleinsäure, Ricinoleinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Kopraölsäuresalz oder hydrierte Kopraölsäuresalze. Der Alkylrest all dieser Verbindungen enthält normalerweise 8 - 32, vorzugsweise 8 - 22 C-Atome. Besonders bevorzugt sind lineare geradkettige Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit einer C₈-C₂₀-, besonders bevorzugt mit einer C₁₁-C₁₃-Alkylgruppe.

[0039] Als nichtionische Tenside werden polyethoxylierte, polypropoxylierte oder polyglycerinierte Ether von Fettalkoholen, polyethoxylierte, polypropoxylierte und polyglycerinierte Fettsäureester, polyethoxylierte Ester von Fettsäuren und von Sorbit, polyethoxylierte oder polyglycerinierte Fettamide bevorzugt.

[0040] Als Polyalkylenglykole kommen Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole in Betracht. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere Sulfate und/oder 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. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind. Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in 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.

[0041] Zu den modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkylketten, bevorzugt C₁-C₆, die linear oder verzweigt sein können, darstellen. Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel C_x(EO)_y(PO)_z entsprechen, wobei C_x eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20

sein können.

Ebenso geeignet sind niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30 000. Polyvinylal-

kohole werden vorzugsweise in Kombination mit Polyethylenglykolen eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt eingesetzt wird PEG 4000.

[0042] Zur Verbesserung der Plastifizier- und Gleiteigenschaften, aber auch der Abriebfestigkeit der Additiv-Granulate können zusätzlich eine oder auch mehrere Komponenten zugesetzt, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder unter den Verarbeitungsbedingungen als Schmelze vorliegen, beispielsweise lineare oder verzweigte Fettsäuren oder ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO.

[0043] Die oben beschriebene Mischung aller Komponenten kann zusätzlich geringe Mengen eines Lösungsmittels enthalten, bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 7 Gew.-%.

[0044] Weitere geeignete Zusätze sind Stoffe, die den pH-Wert während Lagerung und Anwendung beeinflussen. Dazu zählen organische Carbonsäuren oder deren Salze, wie Zitronensäure in wasserfreier oder hydratisierter Form, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure oder Milchsäure. Daneben sind Zusätze möglich, die das Bleichvermögen beeinflussen, wie Komplexbildner und Übergangsmetallkomplexe, z.B. Eisen-, Cobalt- bzw. Mangan-haltige Metallkomplexe wie in EP-A-0 458 397 und EP-A-0 458 398 beschrieben.

[0045] Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf einzuschränken.

Beispiel 1: Herstellung eines Co-Granulates aus den Bleichaktivatoren Ammoniumnitrit und TAED

1.) Herstellung einer Sprühlurry:

[0046] Im ersten Schritt wurden 347,2 g einer 40 %-igen, wäßrigen Na-cumolsulfonat-Lösung (NCS) mit 185,2 g einer 45 %-igen, wäßrigen Sokalan CP45-Lösung bei Raumtemperatur gemischt. Anschließend wurden schrittweise 284,6 g einer 59 %-igen, wäßrigen Trimethylammoniumnitritmethosulfat (Peractive NQL) -Lösung zugegeben, wobei der Aktivgehalt der Lösung ca. 49 % betrug. Um bei der Zugabe der Ammoniumnitrit-Lösung partielle, temporäre Ausfällungen eines Peractive NQL-NCS-Mischsalzes zu vermeiden, wurde die Mischlösung während der Zugabe intensiv mit einem Ultra-Turrax homogenisiert. In die wäßrige Sprühlösung wurden 0,265 g des optischen Aufhellers Tinopal CBS-X eingetragen und gelöst.

2.) Wirbelschicht-Granulierung:

[0047] Für Labor-Versuche kam eine batchweise arbeitende Labor-Wirbelschicht des Typs GPCG 1.1, der Fa. Glatt mit einem Anströmdurchmesser von D = 150 mm zum Einsatz, wobei die Sprühdüse von oben auf das Wirbelbett sprühte.

[0048] Die zur Vervollständigung der gewünschten Rezeptur notwendige TAED-Menge von 139 g wurde zusammen mit 495,7 g Wirbelbettmaterial aus Vorversuchen (Granulat und zerkleinertes Grobgut) in der Labor-Wirbelschicht vorgelegt. Das Material wurde mit einem Gasvolumenstrom von ca. 22 - 31 m³/h verwirbelt, wobei die Gaseintrittstemperatur ca. 90 - 95°C betrug. Über einen Zeitraum von 42 min wurden 820 g der Sprühlurry mit einer Dosierleistung von 19 - 20 g/min in die Wirbelschicht eingesprüht. Dabei stellte sich eine Temperatur im Wirbelbett von ca. 65 - 72°C ein.

[0049] Das so hergestellte Granulat wurde auf die Zielkorngröße 630 - 1180 µm abgesiebt und anschließend hinsichtlich der Farbe vermessen. Als Vergleichsprodukt stand ein Wirbelschicht-Granulat mit gleicher Zusammensetzung jedoch ohne Zusatz von optischen Aufhellern zur Verfügung.

[0050] Die Helligkeit L, sowie die Farbverschiebungswerte a und b wurden mit einem LabScan XE LSXE und einem Colorimeter w/HunterLab DP-9000 Processor, UV Control (HunterLab) ermittelt. Der Kennwert L ist ein Maß für Weißgrad des Musters, wobei das Muster umso heller bzw. weißer wirkt je höher der L-Wert ist. Der a-Wert beschreibt Verschiebungen auf der Rot(+a)-Grün(-a)-Skala, der b-Wert beschreibt Verschiebungen auf der Gelb(+b)-Blau(-b)-Skala.

Optischer Aufheller	Tinopal CBS-X	
Zusatz optischer Aufheller (g)	0	0,265
L	84,36	85,05
a	-0,78	-0,05
b	8,78	2,74

[0051] Wie die Farbwerte des unbehandelten Musters zeigen, weist das Granulat einen erkennbaren Gelbstich (+b-Wert) auf, was in einer hellen bzw. weißen Umgebung deutlich sichtbar ist und störend wirkt. Mit Zusatz des Aufhellers kann dagegen der Gelbstich signifikant reduziert und gleichzeitig eine leichte Verbesserung des Weissgrades (L-Wert) erreicht werden.

Beispiel 2: Wäschepflege-Additiv

1.) Herstellung der Granulierflüssigkeit

[0052] Im ersten Schritt wurden 60 g PEG 6000 und 20 g Genapol UD 050 eingewogen und mit 370 g E-Wasser versetzt. Die Mischung wurde solange gemischt bis eine homogene Flüssigkeit entstanden war. In der Granulierflüssigkeit wurden 0,2 g des optischen Aufhellers Tinopal CBS-X gelöst.

2.) Granulierung im Mischer

[0053] Im Mischebehälter wurden 320 g des pulverförmigen Pflegeadditivs Texcare CFR 100 (Methylhydroxyethylcellulose) vorgelegt und bei maximaler Drehzahl intensiv durchmischt. In das bewegte Pulverbett wurde in einem Zeitraum von 45 sec die Granulierflüssigkeit eingetragen und mit dem Pulver gemischt. Der Mischvorgang wurde für weitere 105 sec fortgesetzt, wobei die Granulatbildung einsetzte. Am Ende der Gesamtbatchzeit von 150 sec wurde die feuchte Produktmischung entnommen und direkt in einen Fließbett-Trockner überführt. Das Granulat wurde über einen Zeitraum von 15 min getrocknet und anschließend die Zielfraktion 800 - 1600 µm ausgesiebt.

[0054] Zum Vergleich wurde ein Granulat in analoger Weise ohne den Zusatz eines optischen Aufhellers hergestellt und parallel mit dem ersten Muster hinsichtlich der Farbe vermessen.

[0055] Die Helligkeit L, sowie die Farbverschiebungswerte a und b wurden mit einem LabScan XE LSXE und einem-Calorimeter w/HunterLab DP-9000 Processor, UV Control (HunterLab) ermittelt. Der Kennwert L ist ein Maß für Weißgrad des Musters, wobei das Muster umso heller bzw. weißer wirkt je höher der L-Wert ist. Der a-Wert beschreibt Verschiebungen auf der Rot(+a)-Grün(-a)-Skala, der b-Wert beschreibt Verschiebungen auf der Gelb(+b)-Blau(-b)-Skala.

Optischer Aufheller	Tinopal CBS-X	
Zusatz optischer Aufheller (g)	0	0,2
L	82,18	84,56
a	-2,05	1,68
b	7,35	-2,24

[0056] Ein Vergleich der Farbwerte für die beiden Granulatemuster zeigt, dass mit Zusatz des optischen Aufhellers einerseits eine sichtbare Verbesserung des Weißgrades erreicht wurde (Zunahme L-Wert um ca. 2,5 Einheiten). Darüber hinaus wird ein störender Gelbstich des Produktes durch den optischen Aufheller deutlich reduziert (Verschiebung b in Richtung kleinerer Werte).

Beispiel 3: Herstellung eines Granulates mit dem Bleichaktivator NOBS

[0057] Eine Produktmenge von ca. 5 g Tinopal CBS-X wurde in einer handelsüblichen Labormühle (Retsch) für 1 min gemahlen, so dass der optische Aufheller als feinkörniges Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 35 - 40 µm vorlag. 1,98 g (0,28 %) des gemahlenen Aufhellers wurden mit 594,1 g (85,44 Gew.-%) Nonanoyloxybenzolsulfonat, Na (NOBS) und 29,6 g (4,26 Gew.-%) lineares C₁₁₋₁₃-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz in einen Pflugscharmischer der Fa. Lödige homogen vermischt und auf 63 - 64 °C erwärmt. 50,0 g (7,19 Gew.-%) Polyethylenglycol 4000 wurden auf 80 °C erhitzt und dabei aufgeschmolzen und danach mit 19,7 g (2,83 Gew.-%) Nonansäure in einem Rührgefäß gemischt. Anschließend wurde die Flüssigmischung bei einer Temperatur von 80°C zu dem NOBS/LAS-Gemisch im Pflugscharmischer bei einer Drehzahl von 135 min⁻¹ in einem Zeitraum von 30 sec zudosiert und weitere 30 sec homogen vermischt.

Das pastöse Gemisch wurde bei einer Temperatur von 65°C bis 71 °C in einen Einwellen-Domextruder- der Fa. Fuji-Paudal überführt, dessen Matrize einen Bohrungsdurchmesser von 0,7 mm aufweist und bei einer Drehzahl der Extruderschnecke von 45 pro Minute und einem Durchsatz von ca. 210 g/min extrudiert. Anschließend wurde das Extrudat bei einer Temperatur von 65 bis 69°C im Batch-Rondierer der Fa. Hosokawa-Bepex mit einem Durchmesser von 0,3

EP 1 500 696 A1

m bei einer Drehzahl von 994 pro Minute, einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/sec und einer Verweilzeit von 30 Sekunden auf Partikelgrößen von $d = 0,7$ mm und $l = 1,4$ mm. gebracht.

Zum Vergleich wurde ein Granulat in analoger Weise ohne den Zusatz eines optischen Aufhellers hergestellt und parallel mit dem ersten Muster hinsichtlich der Farbe vermessen.

[0058] Die Helligkeit L, sowie die Farbverschiebungswerte a und b wurden mit einem LabScan XE LSXE und einem-Calorimeter w/HunterLab DP-9000 Processor, UV Control (HunterLab) ermittelt. Der Kennwert L ist ein Maß für Weißgrad des Musters, wobei das Muster umso heller bzw. weißer wirkt je höher der L-Wert ist. Der a-Wert beschreibt Verschiebungen auf der Rot(+a)-Grün(-a)-Skala, der b-Wert beschreibt Verschiebungen auf der Gelb(+b)-Blau(-b)-Skala.

Optischer Aufheller	Tinopal CBS-X	
Zusatz optischer Aufheller (g)	0	1,98
L	80,3	82,10
a	-0,78	1,90
b	8,78	0,4

[0059] Ein Vergleich der Farbwerte für die beiden Granulatmuster zeigt, dass mit Zusatz des optischen Aufhellers einerseits eine sichtbare Verbesserung des Weißgrades erreicht wurde (Zunahme L-Wert um ca. 2 Einheiten). Darüber hinaus wird ein störender Gelbstich des Produktes durch den optischen Aufheller deutlich reduziert (Verschiebung b in Richtung kleinerer Werte).

[0060] Chemische Bezeichnung der eingesetzten Handelsprodukte

TINOPAL® CBS-X (Ciba Geigy):	4,4'-Bis(2-sulfostryl)biphenyl, Natriumsalz
Peractive NQL (Clariant GmbH):	Trimethylammoniumnitrilmethosulfat, wäßrige Lösung
TAED (Clariant GmbH)	Tetraacetylenylendiamin
Genapol® UD 50 (Clariant GmbH)	C ₁₁ -Oxo-Alkohol-Polyglycolether
PEG 4000:	Polyethylenglycol, MG 400 g/mol
PEG 6000:	Polyethylenglycol, MG 600-6600 g/mol
Sokalan® CP 45 (BASF):	Copolymer auf Basis Maleinsäure, Acrylsäure, Natriumsalz

[0061] Die erfindungsgemäßen erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. Sie können gegebenenfalls mit einer Coatinghülle versehen werden.

[0062] Weitere mögliche Zusätze sind Stoffe, die in der Waschlauge mit der aus dem Aktivator freigesetzten Peroxycarbonsäure unter Bildung reaktiver Zwischenstufen, wie Dioxiranen oder Oxaziridinen, reagieren und auf diese Weise die Reaktivität erhöhen können. Entsprechende Verbindungen sind Ketone und Sulfonylamine entsprechend US-A-3 822 114 und EP-A-0 446 982.

[0063] Die Menge des Zusatzstoffes richtet sich insbesondere nach seiner Art. So werden acidifizierende Zusätze und organische Katalysatoren zur Leistungssteigerung der Persäure in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt, Metallkomplexe hingegen in Konzentrationen im ppm Bereich.

Die erhaltenen Granulate zeichnen sich durch eine sehr gute Farbqualität, Abriebfestigkeit und Lagerstabilität in pulverförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelformulierungen aus. Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln, pulverförmigen Allzweckreinigern und Gebißreinigern.

[0064] In diesen Formulierungen werden die erfindungsgemäßen Granulate meist in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle eingesetzt. Beispiele hierfür sind Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat, Percarbonate sowie Wasserstoffperoxid-Addukte an Harnstoff oder Aminoxiden. Daneben kann die Formulierung dem Stand der Technik entsprechend weitere Waschmittelbestandteile aufweisen, wie organische und anorganische Builder und Co-Builders, Tenside, Enzyme, Aufheller und Parfüm.

Patentansprüche

1. Additive für Wasch- und Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als Granulat vorliegen und im wesentlichen bestehen aus

- a) einer Wirksubstanz für Wasch- und Reinigungsmittel und
- b) einem optischen Aufheller.

2. Additive nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich ein Granulierhilfsmittel enthalten.

3. Additive nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Bleichaktivator, Bleichkatalysator, Vergrauungsinhibitor, Soil Release Polymer, Farbfixiermittel, Farbübertragungsinhibitor, Komplexbildner oder Enzym als Wirksubstanz enthalten.

4. Verfahren zur Herstellung des Additives gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Wirksubstanz und den optischen Aufheller sowie gegebenenfalls das Granulierhilfsmittel mischt und diese Mischung anschließend granuliert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 01 7149

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 714 456 A (WINT MICHAEL J) 3. Februar 1998 (1998-02-03) * Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 55; Ansprüche; Beispiele *	1-4	C11D3/42 C11D3/39
X	DE 198 55 676 A (HENKEL KGAA) 8. Juni 2000 (2000-06-08) * Spalte 7, Zeile 24 - Zeile 33; Ansprüche; Beispiel 5 *	1-4	
X	WO 97/13830 A (SUED CHEMIE AG ; HEININGER WOLFGANG (DE)) 17. April 1997 (1997-04-17) * Beispiele *	1,2,4	
X	EP 0 846 758 A (HENKEL KGAA) 10. Juni 1998 (1998-06-10) * Seite 2, Zeile 47 - Zeile 52; Ansprüche; Beispiele *	1-4	
P,X	WO 03/089108 A (L HOSTIS JACQUELINE ; SIMON CHRISTEL MARIETTE B (BE); TEN CATE JOHANNE) 30. Oktober 2003 (2003-10-30) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		29. November 2004	
		Prüfer	
		Grittern, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (3.92) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 01 7149

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-11-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5714456 A	03-02-1998	AU 2075097 A	01-10-1997
		TW 473543 B	21-01-2002
		US 5998351 A	07-12-1999
		WO 9733958 A1	18-09-1997
DE 19855676 A	08-06-2000	DE 19855676 A1	08-06-2000
		AT 263830 T	15-04-2004
		DE 59909136 D1	13-05-2004
		WO 0032736 A1	08-06-2000
		EP 1135455 A1	26-09-2001
WO 9713830 A	17-04-1997	DE 19538029 A1	17-04-1997
		AT 214726 T	15-04-2002
		DE 59608930 D1	25-04-2002
		WO 9713830 A1	17-04-1997
		EP 0857200 A1	12-08-1998
		ES 2174110 T3	01-11-2002
		JP 11513430 T	16-11-1999
		JP 3453388 B2	06-10-2003
		RU 2175002 C2	20-10-2001
		US 2002039986 A1	04-04-2002
EP 0846758 A	10-06-1998	DE 19651072 A1	10-06-1998
		EP 0846758 A2	10-06-1998
WO 03089108 A	30-10-2003	WO 03089108 A1	30-10-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82