

(19)



(11)

EP 2 004 791 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
29.09.2010 Patentblatt 2010/39

(51) Int Cl.:
C11D 11/00 *(2006.01)* **C11D 17/00** *(2006.01)*
C11D 17/06 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **07726683.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/052125

(22) Anmeldetag: **07.03.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/118733 (25.10.2007 Gazette 2007/43)

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELGRANULATE**

WASHING OR CLEANSING AGENT GRANULATES

GRANULÉS DE LESSIVE OU DE DÉTERGENT

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

(30) Priorität: **11.04.2006 DE 102006017312**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.12.2008 Patentblatt 2008/52

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

(72) Erfinder:
• **RÄHSE, Wilfried**
40589 Düsseldorf (DE)
• **LARSON, Bernd**
41812 Erkelenz (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2006/048142 DE-A1- 10 125 565
DE-A1- 19 524 287

EP 2 004 791 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, bei welchem auf ein teilchenförmiges Kernmaterial ein feineres Schalenmaterial aufgranuliert wird, wobei die in die Granulationsstufe gehenden Rohstoffe wenigstens anteilsweise durch eine Mahltrocknungsanlage geführt werden.

[0002] Granulationsvorgänge sind in den unterschiedlichsten Industriezweigen Stand der Technik, und es existiert eine große Anzahl von Standardmonographien sowie Patentliteratur zu diesem Thema. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist es von Bedeutung, dass über den Granulationsvorgang ein wichtiger Beitrag zum Produktdesign geliefert werden kann.

[0003] Durch die enorme Vielfalt der für alle Bedürfnisse des täglichen Lebens angebotenen Waren sieht sich der Verbraucher oft vor das Problem gestellt, aus einer kaum noch zu überblickenden Vielfalt von Produkten gerade dasjenige auszuwählen, welches seinen Bedürfnissen am meisten entspricht. Hier kann das Produktdesign dem Verbraucher die Kaufentscheidung erleichtern.

[0004] Die Kaufentscheidung orientiert sich generell an ganz unterschiedlichen Kriterien, vor allem aber am Preis der dargebotenen Ware sowie an deren Qualität. Als zusätzliches Kriterium für die Kaufentscheidung wird jedoch das Produktdesign immer wichtiger. Der Verbraucher möchte in der Regel ein Produkt verwenden, welches auch sein ästhetisches Empfinden anspricht. Aus diesem Grund werden viele Produkte mit optisch ansprechenden Verpackungen ausgestattet. Auch das Produkt an sich ist dabei von großem Interesse, beispielsweise bezüglich seiner Farbe und Form. Über die Form des Produktes kann das ästhetische Empfinden der Verbraucher besonders leicht angesprochen werden, was insbesondere auch für pulverige Wasch- und/oder Reinigungsmittel gilt. Ein optisch sehr ansprechendes Produkt aus diesem Bereich ist beispielsweise ein Waschmittelpulver, das ausschließlich aus nahezu kugelförmigen Partikeln besteht. Ein solches Waschmittelpulver aus nahezu gleichen und nahezu kugelförmigen Partikeln deutet aufgrund seiner hohen Symmetrie und seinem homogenen Erscheinungsbild in den Augen des Verbrauchers auf hohe Sorgfalt in der Anfertigung und hohe Kompetenz in der Verarbeitung des Waschpulvers hin, während ein Pulver, das aus sehr unregelmäßig geformten Partikeln besteht, beim Verbraucher keine entsprechenden positiven Assoziationen auslöst.

[0005] Vor diesem Hintergrund lag die an die vorliegende Erfindung gestellte Aufgabe in der Bereitstellung ästhetisch ansprechender Granulate.

[0006] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Erfindung gelöst, bei dem es sich um ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln handelt, bei welchem auf ein teilchenförmiges Kernmaterial ein feineres Schalenmaterial aufgranuliert wird, wobei die in der Granulationsstufe einzusetzenden Rohstoffe wenigstens anteilsweise durch eine Mahltrocknungsanlage geführt werden, wobei das Produkt einen Durchmesser d_{50} aufweist, der mindestens 5% und maximal 66% größer ist als der Durchmesser d_{50} des Kernmaterials und zumindest das fünfzehnfache des mittleren Durchmessers (d_{50}) des aus einer Mahltrocknungsstufe stammenden Schalenmaterials beträgt.

[0007] Die Mahltrocknung soll vorteilhafterweise der Verringerung des mittleren Korndurchmessers und der Teiltrocknung des betreffenden Schalenmaterials dienen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Kernmaterial keiner Mahltrocknung unterworfen.

[0008] Das Schalenmaterial kann aus geeigneten Rohstoffen und/oder aus Recyclingmaterial des Granulationsprozesses erhalten werden. Vorzugsweise wird ein Gemisch beider Komponenten eingesetzt. Das betreffende Recyclingmaterial stammt aus einer Absiebung nach der Granulation und optionalen Trocknung und besteht aus dem Unter- und/oder dem Überkorn. Beide können der Mahltrocknung unterworfen und als Schalenmaterial eingesetzt werden.

[0009] Geeignete feste Rohstoffe sowohl für das Kern- als auch für das Schalenmaterial sind z.B.

(a) Gerüststoff(compounds), wie vorzugsweise Zeolith(compounds), Polycarboxylat(compounds), Na-Acryl-/Maleinsäure-Copolymer, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure bzw. deren Natriumsalze

(b) Carbonate, wie vorzugsweise Soda,

(c) Hydrogencarbonate, insbesondere Alkali- und/oder Erdalkali-Hydrogencarbonate

(d) Sulfate, insbesondere Alkali- und/oder Erdalkali-Sulfate

(e) Builder, wie Silikate und Phosphate, so z.B. Na-Silikat, Sodasilikate, Disilikate, Tripolyphosphat, Schichtsilikate

(f) Anionensid-Compounds (umfassend z.B. Fettalkoholsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkylethersulfate, Alkylsulfate, α -Olefin sulfonate und/oder Estersulfonate wie insbesondere Methylestersulfonate, und/oder deren Mischungen), Seifen

(g) Bleichaktivatoren, wie insbesondere N,N,N',N'-Tetraacetythyldiamin,

(h) Citrate, vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkali-Citrate, insbesondere Na-, K und/oder Mg-Citrate, und/oder Citronensäure

(i) Turmpulver bzw. Sprühtrocknungsprodukte, z.B. beinhaltend Mischungen thermisch stabiler Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln

(j) Polymere, wie z.B. insbesondere Celluloseether(derivate) oder, vorzugsweise lineare hydrophile, Polyethylen-

- terephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Blockcopolymere (PET-POET-Polymere),
 (k) Entschäumerpulver, vorzugsweise umfassend Stoffe wie natürliche Fette und/oder Öle, Petroleum-Derivate und/oder Siliconöle
 (l) Weichspüler, Bentonite, Esterquat-Compounds
 (m) Verfärbungsinhibitoren (PVP, u.a.)

[0010] Typische und bevorzugte (Flüssig-)Komponenten, welche in die Granulierhilfsmittel eingehen oder in diesen enthalten sein können, sind oder können enthalten z.B. Niotenside (Ethoxylate, APG), Aniontensidsäuren/-pasten, Kationische Verbindungen/Tenside, Phosphonate, Phosphonsäuren, Sokalan(Maleinsäure Acrylsäure Copolymer Natrium Salz (30:70))-Lösung, Fettsäuren, Natronlauge, Wasserglas, Silikone, hautpflegende Öle.

[0011] Typische und bevorzugte (Flüssig-)Komponenten für eine optionale Coatingschicht der Granulate können z.B. Zeolithpulver, Schalenmaterial, Pudermittel, Niotensid, Wasser, PEG, Glycerin, Puffersystem zur pH- Einstellung wie z.B. Citronensäure/ Citrat, Farbstofflösung, Glimmer, irisierende und/oder glänzende Substanzen enthalten.

[0012] Die, optional gecoateten, Granulate können abschließend noch mit Zeolithpulver und/oder Schalenmaterial aufbereitet werden.

[0013] Als separate Zumischkomponenten für die, optional gecoateten, Granulate können vorteilhafterweise Bleichmittel, wie z.B. Percarbonat, Bleichmittelverstärker, Enzyme zugegeben werden.

[0014] Das Kernmaterial lässt sich z.B. durch Aussieben aus den einzusetzenden Rohstoffen bzw. Materialien erhalten. Es ist auch möglich und bevorzugt, aus den hergestellten Granulaten in der Größe geeignete Partikel auszusieben, welche wieder als Kernmaterial eingesetzt werden sollen. Beim Kernmaterial handelt es sich also vorzugsweise um ausgesiebt(e) Rohstoff(e), rückgeführtes, ausgesiebtes Granulat, welches aus dem Verfahren stammt, mit einer geeigneten Größe zum Einsatz als Kernmaterial oder Mischungen aus beiden.

[0015] Damit der Granulationsprozess bezüglich Kornqualität und Partikelgrößenverteilung in vorteilhafter Weise im vorgesehenen Zeitrahmen ablaufen kann, muss ein Kernmaterial vorgelegt werden. Wie unsere Versuche zeigen, sollten vorzugsweise mindestens 3 bis 5 Gew.-% Kernmaterial, bezogen auf das Granulat, vorhanden sein. Vorteilhafter sind 10 bis 35 Gew.%, insbesondere 15 bis 25 Gew. % Kernmaterial, bezogen auf das Granulat. Mehr als 35 Gew.-% Kernmaterial sind nicht nötig, obwohl das Verfahren auch höhere Anteile als 35 Gew.-%, sogar von mehr als 50 Gew.-%, zulässt.

[0016] Das Verfahrensprodukt weist einen Durchmesser d_{50} auf, der mindestens 5% und maximal 66% größer ist als der Durchmesser d_{50} des Kernmaterials und zumindest das fünfzehnfache des mittleren Durchmessers (d_{50}) des aus einer Mahltrocknungsstufe stammenden Schalenmaterials beträgt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die mittleren Durchmesser der Produkte kontrolliert einstellen.

[0017] Durch die spezielle Art und Führung der Granulation, die eine Aufbaugranulation darstellt, lassen sich sehr runde Teilchen herstellen. Dabei werden vorzugsweise die Rohstoffe, die einen Teil des Schalenmaterials darstellen, fein gemahlen. Dies geschieht vorzugsweise gemeinsam mit zurückgeführten Über- und Unterkorn des Prozesses (Recyclingmaterial) in einer Mahltrocknungsstufe. Das Gutkorn kann anschließend durch Aufbringen weiterer fester und/oder flüssiger Stoffe (Hüllmaterial) veredelt werden.

[0018] Wenn sowohl ausgesiebt(e) Unter- als auch Überkorn nach dem Granulations-/Trocknungsschritt einem Mahltrocknungsprozess unterworfen und als Teil des Schalenmaterials in das Verfahren zurückgeführt werden, so liegt also eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0019] Ebenfalls liegt eine bevorzugte Ausführungsform vor, wenn aus dem Produktstrom Gut- und/oder Unterkorn ausgesiebt und danach als Kernmaterial in das Verfahren eingesiebt wird.

[0020] In der Granulationsstufe erfolgt die Aufbaugranulation, in dem das feine Schalenmaterial vorzugsweise unter Zusatz einer oder mehrerer Granulationshilfsmittel auf ein vorzugsweise ausgesiebt(e) Kernmaterial unter vorzugsweise rollenden Bewegungen angeklebt wird. Die Aufbaugranulation läuft vorzugsweise bei Froude-Zahlen von 1,5 bis 25, vorteilhafterweise von 2 bis 15, in weiter vorteilhafter Weise von 2 bis 10, in vorteilhafterer Weise von 2,5 bis 8, insbesondere von 2,5 bis 4 in gewünschter Weise ab. Insbesondere bei diesen Froude-Zahlen werden besonders schöne, runde Granulate erhalten. Die Froude-Zahl ist durch die Beziehung $(w^2 \cdot r)/g$ gegeben (w = Winkelgeschwindigkeit, r = Länge der Werkzeuge ab Mittelachse, g = Erdbeschleunigung).

[0021] Diese Art der Granulation lässt sich über die Betriebsparameter leicht so steuern, dass das Produkt einen Durchmesser d_{50} aufweist, der maximal 66% größer ist als der Durchmesser d_{50} des Kernmaterials und zumindest das fünfzehnfache des mittleren Durchmessers (d_{50}) des aus der Mahltrocknungsstufe stammenden Schalenmaterials beträgt.

[0022] Als Granulierhilfsmittel gelangen vorzugsweise eine oder mehrere Granulationsflüssigkeiten zum Einsatz, wie beispielsweise neutralisierte Tensid- und/oder Buildersäuren, Komplexbildungsflüssigkeit(en) (beispielsweise enthaltend Phosphonate wie HEDP usw.), Lösung(en) natürlicher und/oder synthetischer Polymere, Wasserglaslösung(en), Aniontensidpasten und Niotenside, Salzlösungen.

[0023] Als Granulierhilfsmittel können vorzugsweise auch Schäume zum Einsatz gelangen.

[0024] Ein erfindungsgemäßes Verfahren bei dem mehrere, chemisch unterscheidbare Granulationshilfsmittel gleichzeitig oder vorzugsweise nacheinander zugegeben werden, vorzugsweise in Form von Lösungen, Suspensionen, Dispersionen, Schäumen und/oder (Nano-) Emulsionen, stellt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

[0025] Der Mahlprozess zur Bereitstellung des Schalenmaterials wird vorteilhafterweise in einer Mahltrocknungsstufe ausgeführt. Dadurch vereinfacht sich die Wirbelbettrocknung des Granulates bzw. es kann in einigen Fällen ganz auf diese Stufe verzichtet werden. Das Schalen- und Recyclingmaterial wird vorzugsweise mit Luft in die Mühle gefördert. Hier erfolgt gleichzeitig die Mahlung und die Trocknung. Insbesondere durch ein mögliches Anwärmen der Förderluft auf vorzugsweise 30 bis 120°C, insbesondere 35 bis 70°C, lässt sich der Trocknungsgrad des Schalenmaterial gezielt einstellen. Die Förderluft kann auch eine Mindesttemperatur von z.B. 40°C, 42°C, 44°C, 46°C, 48°C, 50°C, 52°C, 54°C, 56°C, 58°C oder 60°C haben. Ebenso ist es möglich, dass die Förderluft eine Maximaltemperatur von 68°C, 66°C, 64°C oder 62°C aufweist. Demnach kann die Förderluft z.B. auch Werte von 42°C bis 64°C annehmen oder Werte entsprechend einer anderen möglichen Kombination zuvor genannter Temperaturen. Es ist auch möglich, dass Förderluft zum Einsatz gelangt, welche nicht erwärmt wurde.

[0026] Die Mahltrocknung ist besonders effektiv für das zurückgeführte Material (Recyclingmaterial aus Unter- und Überkorn der Granulation), welches vor der Mahltrocknung eine Restfeuchte von vorzugsweise ca. 8 bis 11 Gew.-% und danach vorzugsweise etwa 4 bis 8 Gew.-% aufweisen kann, Gew.-% bezogen auf das Material.

[0027] In der Granulation kann der Vorteil der heruntergetrockneten Teilchen insbesondere durch den Einsatz eines hochviskosen Granulationshilfsmittels optimal genutzt werden, da ein solches an der (großen) Oberfläche verbleibt und kaum einzieht. Daher ist das Verfahren neben der Möglichkeit des Aufsprühens von Granulationsflüssigkeit(en), vorzugsweise eingeschränkt auf Granulationshilfsmittel mit maximalen Viskositäten von ca. 500 mPas, besonders vorteilhaft bei einer Nutzung von hochviskosen (Viskosität vorzugsweise > 1000 mPas)

(a) Granulationsschäumen

(b) hochviskosen Flüssigkeiten, Suspension, Paste, Dispersion, die vorzugsweise im Strahl zugegossen/gepumpt werden

(c) hochviskosen Granulationshilfsmitteln, die im Bereich einer Mühle/ eines Zerkhackers gepumpt werden.

[0028] Eine bevorzugte Ausführungsform stellt das Arbeiten mit mehreren Granulationshilfsmitteln dar, die an unterschiedlichen Orten (kontinuierlicher Prozess) oder zu unterschiedlichen Zeiten (Batch-Prozess) zugegeben werden.

Vorzugsweise sind dabei 2, 3, 4 oder mehr Granulationshilfsmittel einsetzbar, z.B. als

Granulationshilfsmittel 1: Neutralisierte Säuren, z.B. als Schaum,

Granulationshilfsmittel 2: Wasserglas als hochviskose Flüssigkeit (Viskosität vorzugsweise > 1000 mPas),

Granulationshilfsmittel 3: Polymerlösung, ebenfalls als hochviskose Flüssigkeit (Viskosität vorzugsweise > 1000 mPas),

Granulationshilfsmittel 4: (Nano-)Emulsion, vorzugsweise als niedrig viskose Flüssigkeit (Viskosität vorteilhafterweise < 250 mPas, vorzugsweise < 75 mPas, insbesondere < 10 mPas). Viskositäten jeweils gemessen mit dem Brookfield-Viskosimeter bei 25 °C.

[0029] Wenn in der Mahltrocknungsstufe 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise bis 5 Gew.-%, vorteilhafterweise bis 4 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise bis 3 Gew.-% Wasser entfernt werden, bezogen auf das Schalenmaterial, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor. Es ist auch möglich, dass größere Mengen Wasser entfernt werden, z.B. bis 10 Gew.-% oder bis 15 Gew.-%.

[0030] Die mittlere Korngröße des durch das erfindungsgemäße Verfahren hervorbringbaren Granulates ist in weiten Grenzen einstellbar, weil sie durch die Korngröße des Kernmaterials im wesentlichen bestimmt werden kann. Feine, staubfreie Produkte weisen vorzugsweise ein d_{50} von 0,25 bis 0,30 mm auf. Hier sollten vorteilhafterweise Kernmaterialien in Mengen von vorzugsweise ca. 10 bis 25% in der Größe d_{50} von vorzugsweise 0,2 bis 0,28 mm vorgelegt werden.

[0031] Für relativ grobe Produkte mit einem d_{50} von vorzugsweise 1,5 mm lassen sich vorzugsweise Kernmaterialien mit einem d_{50} von etwa 1,0 bis 1,4 mm nutzen. Der genaue Wert hängt dann insbesondere von der Menge an Schalenmaterial und von der Führung der Granulation ab. Die richtige Aussiebung des Kernmaterial ist vorher über einige Routineversuche im Technikum festzulegen.

[0032] d_{50} stellt den Medianwert dar. Der Medianwert ist als diejenige Partikelgröße definiert, unterhalb und oberhalb derer jeweils 50% der Partikelmenge liegen. Entsprechend liegen bei d_{90} 90% der Partikelmenge unterhalb des Wertes, d.h. 10% darüber. Das Verhältnis d_{50}/d_{90} nähert sich dem Wert von 1 bei sehr engen Korngrößenverteilungen, bzw. liegt bei breiten Verteilungen deutlich unter 0,5.

[0033] Vorteilhafterweise liefert das erfindungsgemäße Verfahren nahezu kugelförmige und vorzugsweise auch sehr abriebstabile Granulate mit sehr einheitlicher Teilchengröße, welche sich über die Auswahl der Größe des Starterkorns (teilchenförmiges Kernmaterial) sehr genau einstellen lässt. Es lassen sich dadurch hochwertige Granulate unter gezielter Festlegung der Granulatgröße erzeugen.

[0034] Die erfindungsgemäß erhältlichen Granulate sind lagerstabil. Vorteilhafterweise ist das erfindungsgemäße Verfahren energieeffizient im Vergleich zu den üblichen Turmverfahren (Sprühtrocknung). Das erfindungsgemäße Ver-

fahren ermöglicht außerdem durch das Kern-Schale-Konzept eine große Produktvielfalt und bietet die Möglichkeiten des so genannten "controlled release", beispielsweise in dem man in die Schale diejenigen Bestandteile integriert, welche zuerst freigesetzt werden sollen und die später freizusetzenden Stoffe in den Kern einarbeitet. Zusätzlich kann ein so erhältliches Granulat noch mit einer Hülle (Coating) versehen werden.

[0035] Zur eigentlichen Granulation kann ein üblicher Mischer/Granulator eingesetzt werden. Mit dem Begriff des Mischers/Granulators sind vorzugsweise Trommel- und Tellermischer und/oder Wirbelschichtgranulatoren gemeint, aber auch Ein- und Zweiwellenmischer mit schnell bis langsam rotierenden Wellen sowie Zig-Zag-Mischer, insbesondere diskontinuierlich arbeitende Maschinen mit geringer spezifischer Energieeinleitung. Die Partikel im Mischer bewegen sich vorzugsweise über den freien Fall oder durch Einleiten einer Schub-, Wurf- oder Fliehkraft. Bevorzugt werden Mischer eingesetzt, bei denen die Teilchen in rollende Bewegungen versetzt werden. Die Zugabe eines Teils der Granulationsflüssigkeit kann vor dem Granulator in einem schnelllaufenden Mischer (CB, Schugi) erfolgen. Es ist ebenso möglich, die Granulation im Wirbelbett unter Zugabe einer Restflüssigkeitsmenge abzuschließen. In der einschlägig bekannten Patent- und Fachliteratur, insbesondere über mechanische Verfahrenstechnik werden Mischer/Granulatoren genau beschrieben. Im weitesten Sinne sind mit dem Begriff des Mischers/Granulators jegliche Maschinen und Apparate, die zum Mischen/Granulieren geeignet sind, gemeint.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren und anschließend gecoateten Granulate im wesentlichen staubfrei.

[0037] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate einen mittleren Formfaktor von zumindest 0,78, vorzugsweise 0,81, vorteilhafterweise 0,83, in weiter vorteilhafter Weise 0,85, in vorteilhafter Weise 0,87, insbesondere 0,9 auf. Näheres zum Formfaktor und Möglichkeiten seiner Bestimmung wird weiter unten beschrieben.

[0038] Liegt das erfindungsgemäß herstellbare Granulat in möglichst gleichmäßiger Korngrößenverteilung vor, bei der das Verhältnis von d_{50} zu d_{90} wenigstens 0,5, vorzugsweise wenigstens 0,6, vorteilhafterweise wenigstens 0,75, insbesondere wenigstens 0,8 beträgt, so handelt es sich ebenfalls um eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

[0039] Bei einem Schüttgewicht des erfindungsgemäß herstellbaren Granulats im Bereich von 200-1500 g/l liegt auch eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor. Die untere Grenze für das Schüttgewicht kann auch bei einem Wert von vorzugsweise 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 oder sogar bei 750 g/L liegen. Es ist auch möglich, dass die untere Grenze noch höher liegt, z.B. bei 800g/L. Mit dem Verfahren lassen sich auch die für Granulate schwierigen Schüttgewichte mit üblichen Rezepturen im Bereich von 520 bis 620 g/l problemlos einstellen.

[0040] Die obere Grenze für das Schüttgewicht kann bei einem Wert von vorzugsweise 1450, 1400, 1350, 1300, 1250, 1200, 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800 oder 750 g/L liegen.

[0041] Es ist auch möglich, dass die obere Grenze noch tiefer liegt, z.B. bei einem Wert von vorzugsweise 700, 650, 600, 550 oder 500 g/L.

[0042] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate einen Tensidgehalt von zumindest 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat auf. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Tensidgehalt 1-99 Gew.-%, vorzugsweise 1-95 Gew.-%, vorteilhafterweise 5-50 Gew.-%, noch vorteilhafter 10-40 Gew.-%, insbesondere 15-30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann die Untergrenze des Tensidgehaltes aber auch bei einem Wert von z.B. vorzugsweise 2 Gew.-%, 3 Gew.-%, 4 Gew.-%, 5 Gew.-%, 6 Gew.-%, 7 Gew.-%, 8 Gew.-%, 9 Gew.-%, 10 Gew.-%, 11 Gew.-%, 12 Gew.-%, 13 Gew.-%, 14 Gew.-%, 15 Gew.-%, 16 Gew.-%, 17 Gew.-%, 18 Gew.-%, 19 Gew.-%, 20 Gew.-%, 21 Gew.-%, 22 Gew.-%, 23 Gew.-%, 24 Gew.-%, 25 Gew.-%, 26 Gew.-%, 27 Gew.-%, 28 Gew.-%, 29 Gew.-% oder 30 Gew.-% liegen, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat. Die Untergrenze kann insbesondere sogar bei noch höheren Werten liegen, z.B. bei einem Wert von z.B. vorzugsweise 35 Gew.-%, 40 Gew.-%, 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-% oder 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat.

[0043] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Obergrenze aber auch bei einem Wert von z.B. vorzugsweise 70 Gew.-%, 71 Gew.-%, 72 Gew.-%, 73 Gew.-%, 74 Gew.-%, 75 Gew.-%, 76 Gew.-%, 77 Gew.-%, 78 Gew.-%, 79 Gew.-%, 80 Gew.-%, 81 Gew.-%, 82 Gew.-%, 83 Gew.-%, 84 Gew.-%, 85 Gew.-%, 86 Gew.-%, 87 Gew.-%, 88 Gew.-%, 89 Gew.-%, 90 Gew.-%, 91 Gew.-%, 92 Gew.-%, 93 Gew.-%, 94 Gew.-% oder 95 Gew.-% liegen, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat. Die Untergrenze kann insbesondere sogar bei noch tieferen Werten liegen, z.B. bei einem Wert von z.B. vorzugsweise 65 Gew.-%, 60 Gew.-%, 55 Gew.-%, 50 Gew.-%, 45 Gew.-%, 40 Gew.-%, 35 Gew.-%, 30 Gew.-% oder 25 Gew.-% oder sogar nur bei Werten wie 20 Gew.-%, 15 Gew.-% oder 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat.

[0044] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate einen Gerüststoffgehalt von zumindest 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat auf. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gerüststoffgehalt des Granulates 1-99 Gew.-%, vorzugsweise 1-95 Gew.-%, vorteilhafterweise 5-90 Gew.-%, noch vorteilhafter 10-70 Gew.-%, weiter vorteilhaft 20-60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, insbesondere 25-50 Gew.-%. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann die Untergrenze des Gerüststoffgehaltes aber auch bei einem Wert von z.B. vorzugsweise 1 Gew.-%, 2 Gew.-%, 3

Gew.-%, 4 Gew.-%, 5 Gew.-%, 6 Gew.-%, 7 Gew.-%, 8 Gew.-%, 9 Gew.-%, 10 Gew.-%, 11 Gew.-%, 12 Gew.-%, 13 Gew.-%, 14 Gew.-%, 15 Gew.-%, 16 Gew.-%, 17 Gew.-%, 18 Gew.-%, 19 Gew.-%, 20 Gew.-%, 21 Gew.-%, 22 Gew.-%, 23 Gew.-%, 24 Gew.-%, 25 Gew.-%, 26 Gew.-%, 27 Gew.-%, 28 Gew.-%, 29 Gew.-% oder 30 Gew.-% liegen, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat. Die Untergrenze kann insbesondere sogar bei noch höheren Werten liegen, z.B. bei einem Wert von z.B.: vorzugsweise 35 Gew.-%, 40 Gew.-%, 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-% oder 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat.

[0045] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Obergrenze aber auch bei einem Wert von z.B. vorzugsweise 70 Gew.-%, 71 Gew.-%, 72 Gew.-%, 73 Gew.-%, 74 Gew.-%, 75 Gew.-%, 76 Gew.-%, 77 Gew.-%, 78 Gew.-%, 79 Gew.-%, 80 Gew.-%, 81 Gew.-%, 82 Gew.-%, 83 Gew.-%, 84 Gew.-%, 85 Gew.-%, 86 Gew.-%, 87 Gew.-%, 88 Gew.-%, 89 Gew.-%, 90 Gew.-%, 91 Gew.-%, 92 Gew.-%, 93 Gew.-%, 94 Gew.-% oder 95 Gew.-% liegen, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat. Die Untergrenze kann insbesondere sogar bei noch tieferen Werten liegen, z.B. bei einem Wert von vorzugsweise 65 Gew.-%, 60 Gew.-%, 55 Gew.-%, 50 Gew.-%, 45 Gew.-%, 40 Gew.-%, 35 Gew.-%, 30 Gew.-% oder 25 Gew.-% oder sogar nur bei einem Wert von 20 Gew.-%; 15 Gew.-% oder 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Granulat.

[0046] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält jedes einzelne, erfindungsgemäß herstellbare Granulat eine komplette Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur, vorteilhafterweise mit Ausnahme der Enzyme, des Schaumh inhibitorgranulates und der Bleichmittel, insbesondere Percarbonat.

[0047] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht jedes einzelne, erfindungsgemäß herstellbare Granulat aus mindestens 2, vorzugsweise aus mindestens 3, vorteilhafterweise aus mindestens 4, in weiter vorteilhafter Weise aus mindestens 5, in vorteilhafterer Weise aus mindestens 6, in noch vorteilhafterer Weise aus mindestens 7 und insbesondere aus mindestens 8 oder mehr chemisch unterscheidbaren Stoffen.

[0048] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate einen Gehalt von zumindest 0,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, an Natrium-Citrat auf.

[0049] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate einen Gehalt von zumindest 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, an Polycarboxylaten (Polymer und/oder Copolymer) auf.

[0050] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate einen Gehalt an freiem Wasser von 0-15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat auf. Die Wasserobergrenze kann z.B. auch bei 14 Gew.-%, 13 Gew.-%, 12 Gew.-%, 11 Gew.-%, 10 Gew.-%, 9 Gew.-%, 8 Gew.-%, 7 Gew.-%, 6 Gew.-%, 5 Gew.-%, 4 Gew.-%, 3 Gew.-%, 2 Gew.-% oder 1 Gew.-% liegen, bezogen auf das gesamte Granulat auf.

[0051] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate einen Riechstoffgehalt von zumindest 0,05 Gew.-% bezogen auf das gesamte Granulat auf. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Riechstoffgehalt des Granulats 0,1-30 Gew.-%, vorzugsweise 1-25 Gew.-%, vorteilhafterweise 5-22 Gew.-%, insbesondere 10-20 Gew.-%.

[0052] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das erfindungsgemäß herstellbare Granulat enzymfrei, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass das Granulat weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 20 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise weniger als 15 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise weniger als 10 Gew.-%, in wiederum weiter vorteilhafter Weise weniger als 5 Gew.-% an Enzymen enthält, bezogen auf das gesamte Granulat. Insbesondere ist das Granulat aber gänzlich enzymfrei, enthält also 0 Gew.-% Enzym bezogen auf das gesamte Granulat.

[0053] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Granulat bleichfrei.

[0054] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist das Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Durchmesser d_{50} auf, welcher vorteilhafterweise maximal 64%, 62%, 60%, 58%, 56%, 54%, 52%, 50%, 48%, 46%, 44%, 42%, 40%, 38%, 36%, 34%, 32%, 30%, 28%, 26%, 24%, 22%, 20%, 18%, 16%, 14%, 12% oder 10% größer ist als der Durchmesser d_{50} des Kernmaterials.

[0055] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte das Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Durchmesser d_{50} aufweisen, welcher vorteilhafterweise zumindest 6%, 8%, 10%, 12%, 14%, 16%, 18%, 20%, 22%, 24%, 26%, 28% oder 30% größer ist als der Durchmesser d_{50} des Kernmaterials.

[0056] Demgemäß kann das Produkt z.B. einen Durchmesser d_{50} aufweisen, welcher z.B. 6-64%, oder z.B. 10-58%, oder z.B. 20-44%, größer ist als der Durchmesser d_{50} des Kernmaterials. Hier können die zuvor genannten Ober- und Untergrenzen entsprechend kombiniert werden.

[0057] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Durchmesser d_{50} auf, welcher vorteilhafterweise zumindest das 16fache, 17fache, 18fache, 19fache, 20fache, 21fache, 22fache, 23fache, 24fache, 25fache, 26fache, 27fache, 28fache, 29fache oder 30fache des mittleren Durchmessers (d_{50}) des Schalenmaterials beträgt.

[0058] Es entspricht außerdem einer sehr bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung, wenn das Schalenmaterial, welches auf das Kernmaterial aufgranuliert wird, zumindest anteilsweise, insbesondere zur Gänze, aus einem Mahitrocknungsprozess hervorgegangen ist.

[0059] Ein erfindungsgemäßer Mahltrocknungsprozess erfolgt dabei vorteilhafterweise in einer Rohr-, Prall-, Stift-, Schwing-, Hammer-, Luftstrahl- oder Walzenschüsselmühle, vorzugsweise aber in einer Luftwirbelmühle, insbesondere in einer mit Trägergas arbeitenden Mühle mit rotierenden Mahlplatten. Solche Mühlen sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0060] Wenn im Mahltrocknungsprozess Luft oder ein anderes Trägergas mit einer Temperatur zwischen 15 und 220°C, vorzugsweise zwischen 25 und 120°C, insbesondere zwischen 35 und 70°C eingesetzt wird, so liegt wiederum eine bevorzugte Ausführungsform vor. Die Mindesttemperatur des Trägergases (z.B. Luft) kann z.B. vorteilhafterweise auch bei 21°C, 22°C, 23°C, 24°C, 25°C, 26°C, 27°C, 28°C, 29°C, 30°C, 31°C, 32°C, 33°C, 34°C, 36°C, 37°C, 38°C, 39°C, 40°C, 41°C, 42°C, 43°C, 44°C, 45°C, 46°C, 47°C, 48°C, 49°C oder 50°C liegen. Bevorzugt sind allerdings Temperaturen über Raumtemperatur, also vorteilhafterweise größer 22°C. Besonders bevorzugt sind Temperaturen ab 35°C. Die Maximaltemperatur des Trägergases (z.B. Luft) kann vorteilhafterweise z.B. auch bei 210°C, 200°C, 190°C, 180°C, 170°C, 160°C, 150°C, 140°C, 130°C; 110°C, 100°C, 90°C, 80°C, 70°C oder 60°C liegen.

[0061] Vorteilhafterweise liegt das in das erfindungsgemäße Verfahren eingehende Kernmaterial in einer möglichst gleichmäßigen Korngrößenverteilung vor, bei welcher das Verhältnis von d_{50} zu d_{90} vorzugsweise wenigstens 0,50 beträgt. Das Verhältnis von d_{50} zu d_{90} kann vorteilhafterweise z.B. auch wenigstens 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, oder 0,80 betragen.

[0062] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, werden in dem der Granulation nachgeschalteten, optionalen Trocknungsschritt zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, vorzugsweise bis maximal 5 Gew.-%, vorteilhafterweise bis maximal 4 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise bis maximal 3 Gew.-%, in noch vorteilhaftere Weise bis maximal 2 Gew.-%, insbesondere bis maximal 1 Gew.-% Wasser entfernt, wobei die Angabe Gew.-% bezogen ist auf das Granulat nach der Trocknung.

[0063] Es ist auch möglich, auf den nachgeschalteten Trocknungsschritt ganz zu verzichten. Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Turmverfahren nicht Teil des Verfahrens ist.

[0064] Wenn die Granulationsstufe aus mindestens einem Mischer und einem Wirbelbett besteht, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0065] Wenn die Granulationsstufe aus einem schnell- und einem langsamlaufenden Mischer und einem Wirbelbett besteht, so liegt ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0066] Im Sinne der Erfindung ist es überaus bevorzugt, wenn das bei dem Verfahren resultierende Unterkorn wie auch das Überkorn nach dem Granulations- und optionalen Trocknungsschritt einem Mahltrocknungsprozess unterworfen werden und als Schalenmaterial in das Verfahren zurückgeführt werden. Dies führt zu besonders hochwertigen, abriebstabilen Produkten und entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform.

[0067] Als Unter- bzw. Überkorn werden jene Granulate bezeichnet, die kleiner bzw. größer sind als das so genannte Gutkorn. Das Gutkorn besitzt hingegen die gewünschte Granulatgröße. Wenn demnach sowohl ausgesiebt als auch Überkorn nach dem Granulations-/Trocknungsschritt einem Mahltrocknungsprozess unterworfen und als Teil des Schalenmaterials in das Verfahren zurückgeführt wird, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor.

[0068] Einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entspricht es, nach dem Granulations- und optionalen Trocknungsschritt aus dem Produktstrom das Gut- und/oder Unterkorn auszusieben, und dieses wieder als Kernmaterial einzusetzen. Auch dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform. Wenn also aus dem Produktstrom das Gut- und/oder Unterkorn ausgesiebt und danach als Kernmaterial in das Verfahren eingespeist wird, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0069] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können verschiedene Granulierhilfsmittel zum Einsatz gelangen, nämlich z.B. Flüssigkeiten im weitesten Sinne, vorzugsweise Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, sowie auch Schäume.

[0070] Ein Schaum ist, wie der Fachmann weiß, keine Flüssigkeit, sondern ein Gebilde aus gasgefüllten, kugelförmigen oder polyederförmigen Zellen, welches durch flüssige, halbflüssige, hochviskose oder feste Zellstege begrenzt wird.

[0071] Einen Granulationsschaum erhält man z.B., wenn man eine fließfähige Komponente mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und somit aufschäumt. Ein Granulationsschaum ist beispielsweise ein Tensidschaum, der durch Aufschäumen einer fließfähigen, tensidhaltigen Komponente mit einem gasförmigen Medium erhalten wurde und als Granulationshilfsmittel einsetzbar ist.

[0072] Der Granulationsschaum weist dabei vorzugsweise mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, auf. Durch den Einsatz eines Granulationsschaum anstelle herkömmlicher Granulierflüssigkeiten können noch homogenere Flüssigkeitsverteilungen beim Granulationsvorgang erzielt werden. Bevorzugt ist es, wenn zumindest ein Granulationsschaum und zumindest eine Granulationsflüssigkeit bei der Granulation eingesetzt werden.

[0073] Die zu granulierenden Teilchen können noch besser benetzt werden und es kann insgesamt noch weniger Granulierflüssigkeit zur Ausbildung der Granulate benötigt werden, wenn Granulationsschaum eingesetzt wird.

[0074] Ferner wird bei Einsatz von Granulationsschaum eine noch homogenere Teilchengrößenverteilung der entstehenden Granulate erzielt. Mögliche Staub- und Feinanteile werden nochmals effektiver gebunden.

[0075] Wenn die Schaumerzeugung (zur Herstellung des Granulationsschaumes) unter einem Druck erfolgt, der

oberhalb des Druckes in der Granulationsanlage liegt, so liegt eine besonders vorteilhafte Ausführungsform vor. Vorzugsweise liegt dabei der Druck bei der Schaumerzeugung um mindestens 0,1 bar, vorteilhafterweise um mindestens 0,5 bar und insbesondere um mindestens 0,85 bar oberhalb des Druckes wie er in der Granulationsanlage herrscht.

[0076] Vorzugsweise weist diejenige fließfähige Komponente, welche zur Aufschäumung mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt wird, bei 20°C eine Viskosität von 5 bis 1500 mPas, vorzugsweise von 10 bis 1000 mPas und insbesondere von 50 bis 800 mPas auf.

[0077] Vorteilhafterweise kann die aufzuschäumende Flüssigkomponente zur Unterstützung der Schaumbildung Nio- tensid(e) und/oder Polymer(e) enthalten.

[0078] Eine aufzuschäumende fließfähige Komponente kann vorteilhafterweise ein oder mehrere natürliche(s) oder synthetische(s) Polymer(e) enthalten, welche vorzugsweise wasserlöslich sind; insbesondere können solche wasser- lösliche(n) Polymer(e) ausgewählt sein aus:

- i) Polyacrylsäuren und deren Salzen
- ii) Polymethacrylsäuren und deren Salzen
- iii) Polyvinylpyrrolidon,
- iv) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
- v) Cellulose-, Stärke- und Guarethern
- vi) Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren
- vii) Pfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
- viii) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- ix) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- x) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xi) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xii) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xiii) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xiv) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymeren und deren Salzen
- xv) Copolymeren aus
 - xv-i) ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
 - xv-ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
- xvi) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xvii) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xviii) Methacroylbetain/Methacrylat-Copolymere
- xix) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- xx) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere
- xxi) Pfcopolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copoly- merisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Me-thacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen
- xxii) gefropften Copolymere aus der Copolymerisation von
 - xxii-i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - xxii-ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- xxiii) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copoly- mere:
 - xxiii-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - xxiii-ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - xxiii-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C8-18-Alkohols.
- xxiv) Biopolymeren, insbesondere Xanthan, Carageenan Agar usw.

[0079] Vorteilhafterweise kann eine fließfähige, aufzuschäumende Komponente, bezogen auf ihr Gewicht 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% Polymer(e) und/oder 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere nichtionische(s) Tensid(e) enthalten.

[0080] Die zur Aufschäumung eingesetzte Gasmenge kann vorzugsweise das ein- bis dreihundertfache, vorteilhaft- erweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzu- schäumenden Menge der fließfähigen Komponente ausmachen.

[0081] Zur Aufschäumung kann als gasförmiges Medium vorzugsweise Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid eingesetzt werden.

[0082] Die aufzuschäumende fließfähige Komponente kann vor der Aufschäumung vorteilhafterweise Temperaturen von 15 bis 120°C, vorzugsweise von 25 bis 90°C und insbesondere von 50 bis 75°C, aufweisen.

[0083] Vorzugsweise kann auch eine Flüssigkomponente aufgeschäumt werden und der entstandene Schaum kann dann mit einem aus einer weiteren Flüssigkomponente erzeugten Schaum vereinigt werden.

[0084] Der Schaum kann vorteilhafterweise Temperaturen unterhalb von 115°C, vorzugsweise zwischen 20 und 80°C und insbesondere zwischen 30 und 70°C, aufweisen.

[0085] Der Schaum kann vorteilhafterweise eine Dichte unterhalb von 0,80 gcm⁻³, vorzugsweise von 0,10 bis 0,60 gcm⁻³ und insbesondere von 0,30 bis 0,55 gcm⁻³, aufweisen.

[0086] Der Schaum kann vorteilhafterweise mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweisen.

[0087] Erfindungsgemäß kann ein Neutralisatschaum stark bevorzugt sein, z.B. erhältlich durch Vereinigen eines Aniontensids in seiner Säureform mit einem Neutralisationsmittel und Aufschäumen zu einem Neutralisatschaum, wobei dieser Schaum vorteilhafterweise mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweist. Das Neutralisationsmittel kann fest oder flüssig sein.

[0088] Ein Neutralisatschaum kann vorzugsweise durch Vereinigen eines mit einem gasförmigen Medium aufgeschäumten Aniontensids in seiner Säureform und einer mit einem gasförmigen Medium aufgeschäumten, hochkonzentrierten, wässrigen alkalischen Komponente erhalten werden.

[0089] Der Neutralisatschaum kann vorteilhafterweise durch Vereinigen eines Aniontensids in seiner Säureform, das gegebenenfalls weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthält und eines Neutralisationsmittels, vorteilhafterweise umfassend Stoffe aus der Gruppe der Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, vorzugsweise der Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate und insbesondere aus der Gruppe Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, erhalten werden.

[0090] Als wässrige alkalische Komponente (Neutralisationsmittel) können vorteilhafterweise auch Alkalimetallhydroxidlösungen, vorzugsweise Natriumhydroxid-lösungen mit Konzentrationen von mindestens 40 Gew.-% NaOH, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% NaOH und insbesondere mindestens 65 Gew.-% NaOH, jeweils bezogen auf die aufzuschäumende wässrige alkalische Komponente, eingesetzt werden. Der wässrigen alkalischen Komponente können vor dem Aufschäumen vorteilhafterweise weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 25 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden. Der wässrigen alkalischen Komponente können vor dem Aufschäumen Tenside, vorzugsweise anionische und/oder nichtionische Tenside, und insbesondere ethoxylierte Alkohole und/oder Seife, zugemischt werden.

[0091] Als Aniontensid in Säureform können vorteilhafterweise ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt werden. Als Aniontensid in Säureform kann bevorzugt C₈₋₁₆-, vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren eingesetzt werden. Dem Aniontensid in Säureform können vor dem Aufschäumen weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden. Dem Aniontensid in Säureform können vor dem Aufschäumen nichtionische Tenside in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden.

[0092] Der Neutralisatschaum kann vorteilhafterweise Tensidgehalte von 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 98 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaums, aufweisen.

[0093] Als Granulationsflüssigkeiten können auch Wasser oder wässrige Lösungen eingesetzt werden. Es ist aber bevorzugt, den Einsatz von Wasser als solchem oder Wasser in Lösungen/Dispersionen/Suspensionen/Emulsionen zu vermeiden, d.h. mit möglichst wenig Wasser im gesamten Granulierhilfsmittel auszukommen.

[0094] Vorteilhafterweise können andere Granulierhilfsmitteln als Wasser, beispielsweise flüssige Niotenside, Polyethylenglykole oder andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Granulationsflüssigkeiten, die beispielsweise Salze, Wasserglas, Alkylpolyglykoside, Kohlenhydrate, natürliche Polymere, synthetische Polymere, z. B. Celluloseether, Stärke, Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol und/oder Biopolymere wie z.B. Xanthan enthalten. Möglich sind auch organische Lösungsmittel mit gequollene Polymeren. Möglich sind auch Schmelzen geeigneter Stoffe.

[0095] Wenn das Granulierhilfsmittel eine Flüssigkeit aus neutralisierten Tensid- und Buildersäuren umfasst, vorzugsweise mit einem Wassergehalt von unter 10 Gew.-%, vorteilhafterweise von unter 6 Gew.-% bezogen auf das Granulat, so liegt wiederum eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0096] Wenn im erfindungsgemäßen Granulationsschritt als Granulierhilfsmittel neben einer Granulationsflüssigkeit (en) weitere hydrophile und/oder lipophile Flüssigkeiten und/oder Salze eingearbeitet werden, liegt ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0097] Hydrophile Flüssigkeiten sind dem Fachmann bekannt. Es sind solche, die eine ausgeprägte Wechselwirkung mit polaren Lösemitteln, besonders Wasser, zeigen. Typische hydrophile Gruppen sind z.B. anionisch geladene Carboxylat-, Sulfat- und Sulfonat- sowie gegebenenfalls substituierte kationische Ammonium-Funktionen oder nichtionische

Polyether-Ketten (Ethoxylat-Ketten). Lipophile Flüssigkeiten zeigen eine ausgeprägte attraktive Wechselwirkung zu Fetten (Lipiden). Lipophil sind zum Beispiel die hydrophoben Kohlenwasserstoffe.

[0098] Ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem das Granulierhilfsmittel eine Lösung polymerer Stoffe umfasst, vorzugsweise mit einem Wassergehalt von unter 10, vorzugsweise unter 6 Gew.-% bezogen auf das Granulat, stellt ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform dar.

[0099] Wenn als Granulierhilfsmittel mindestens zwei unterschiedliche Flüssigkeiten zum Einsatz gelangen, vorzugsweise in Form Suspension, Dispersion und/oder Emulsion, welche sich vorzugsweise in ihrer Viskosität und/oder ihren pH-Werten unterscheiden, so liegt wiederum eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0100] Eine sehr bevorzugte Flüssigkeit zur Verwendung als Granulierhilfsmittel ist eine Wasserglaslösung. Eine weitere sehr bevorzugte Flüssigkeit zur Verwendung als Granulierhilfsmittel ist eine Lösung von Polyacrylsäure-Natriumsalz. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, als Granulierhilfsmittel sowohl eine Wasserglaslösung als auch eine Lösung von Polyacrylsäure-Natriumsalz einzusetzen. Erfindungsgemäß ist es außerdem bevorzugt einen Schaum, vorzugsweise einen Neutralisationschaum, insbesondere herstellbar aus Säure, umfassend vorteilhafterweise Fettsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder Etidronsäure, sowie aus einer alkalischen Lösung, vorzugsweise NaOH-Lösung, als Granulierhilfsmittel einzusetzen. Hierbei ist es bevorzugt, wenn die Säuren, wie z.B. Fettsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder Etidronsäure, zuerst gemischt werden und hernach mit der alkalischen Lösung vereinigt werden.

[0101] Auch ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem die gesamten Granulierhilfsmittel insgesamt weniger als 12 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 8 Gew.-%, insbesondere weniger als 6 Gew.-% Wasser enthalten, bezogen auf die fertigen Granulate, stellt eine bevorzugte Ausführungsform dar. Das Granulierhilfsmittel als solches macht vorzugsweise maximal 15 Gew.-% bezogen auf das fertige Granulat aus.

[0102] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Granulierhilfsmittel eine Flüssigkeit, welche Hautpflegemittel und/oder Textilpflegemittel, insbesondere Silikonöl enthält.

[0103] Vorteilhafterweise kann das Granulierhilfsmittel Löslichkeitsverbesserer (Hydrotrope) umfassen. Typische Hydrotrope sind z.B. Xylol- oder Cumolsulfonat oder andere Substanzen wie z.B. Harnstoff oder N-Methylacetamid.

[0104] Hautpflegemittel können insbesondere solche Mittel sein, welche der Haut einen sensorischen Vorteil verleihen, z.B. indem sie Lipide und/oder Feuchthaltefaktoren zuführen. Hautpflegemittel können z.B. Proteine, Aminosäuren, Lecithine, Lipide, Phosphatide, Pflanzenextrakte, Vitamine sein; ebenso können Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, Wachse, Vaseline, Paraffine als Hautpflegemittel wirken. Textilpflegemittel sind z.B. Stoffe zur Pflege von Textilien, wie z.B. Kationenside.

[0105] Die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate können in einem weiteren Schritt gecoaed (Beschichtung) werden. Die optionale Coatingschicht (Beschichtung) resultiert beispielsweise aus wasserfreien oder wasserarmen Gemischen bzw. Suspensionen, kann z.B. aber auch bei Nachtroeknung wasserhaltig sein, was jeweils einer bevorzugten Ausführungsform entspricht. Wichtig ist, dass die Beschichtung eine bevorzugte, aber dennoch nur optionale Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt. Dieser nur optionale Charakter muss bei den folgenden Erläuterungen zu vorteilhaften Ausgestaltungen der Beschichtung berücksichtigt werden.

[0106] Bevorzugt ist es, wenn die (optionale) Beschichtung ohne darauf folgende Nachtroeknung aufgetragen wird, was einer bevorzugten Ausführungsform entspricht.

[0107] Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann es aber auch vorteilhaft sein, wenn auf die Beschichtung eine Nachtroeknung folgt.

[0108] Die Dicke der (optionalen) Beschichtung ist variabel einstellbar und liegt vorzugsweise im Bereich von der Größenordnung einer monomolekularen Bedeckung bis zu 50 µm, wobei es aber stark bevorzugt ist, wenn die Beschichtungsdicke deutlich kleiner als 5 µm ist.

[0109] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist als Beschichtung eine Flüssigkeit, vorzugsweise wasserarme, insbesondere wasserfreie Flüssigkeit aufgetragen, vorteilhafterweise enthaltend Tenside, wie z.B. vorzugsweise Niotenside, amphotere Tenside und/oder Kationenside, Aufheller, Triglyceride, Terpene, Glycerin Silikonöl, Paraffin(öl), Parfüm, Vitamin E, (Co-)Polymer(lösungen) und/oder natürliche Öle.

[0110] Eine solche Flüssigkeit bleibt vorteilhafterweise auf der Oberfläche des Granulates nicht flüssig, sondern zieht auf die große Oberfläche des Schalenmaterials, geschaffen durch die Feinmahlung, so dass die Oberfläche des Granulates vorteilhafterweise nicht nass oder klebrig ist.

[0111] Sehr bevorzugt ist hierbei Niotensid, welches vorteilhafterweise mit anderen Komponenten kombiniert wird. Bevorzugt sind z.B. die folgenden Kombinationen:

- (a) Niotensid, Aufheller, optional Parfüm
- (b) Niotensid, Silikonöl, optional Paraffin(öl), optional Parfüm
- (c) Silikonöl, Aufheller, optional Parfüm, optional Niotensid
- (d) Niotensid, Vitamin(derivate) wie vorzugsweise Vitamin E, optional Parfüm
- (e) Niotensid, natürliche Öle, optional Parfüm
- (f) Niotensid, Vitamin(derivate), natürliche Öle, optional Parfüm

(g) Gemische aus verschiedenen Tensiden, wie Betaine, Niotensid und/oder kationische Substanzen.

[0112] Wasserarm bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die verwendete Beschichtungsflüssigkeit weniger als 35 Gew.-% Wasser enthält, bezogen auf die gesamte Beschichtungsflüssigkeit. In dabei bevorzugten Ausführungsformen kann diese Wassergehaltsobergrenze auch bei niedrigeren Werten liegen, z.B. bei einem Wert von vorzugsweise 30 Gew.-%, 25 Gew.-%, 20 Gew.-%, 15 Gew.-%, 10 Gew.-% oder 5 Gew.-% oder zwischen diesen Werten, also z.B. bei einem Wert von vorzugsweise 9, 8, 7 oder 6 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtungsflüssigkeit.

[0113] Eine wasserfreie Beschichtungsflüssigkeit enthält maximal 4 Gew.-%, vorteilhafterweise maximal 3 Gew.-%, in vorteilhafter Weise maximal 2 Gew.-%, vorzugsweise maximal 1, Gew.-% oder insbesondere gar kein Wasser bezogen auf die gesamte Beschichtungsflüssigkeit. Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform.

[0114] Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann die Beschichtungsflüssigkeit aber auch größere Mengen Wasser enthalten, also mehr als Vorzugsweise 35 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Beschichtungsflüssigkeit. In dabei bevorzugten Ausführungsformen kann diese Wassergehaltmindestgrenze auch bei höheren Werten liegen, z.B. bei einem Wert von vorzugsweise 40 Gew.-%, 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-%, 60 Gew.-% oder 65 Gew.-% oder zwischen diesen Werten, also z.B. bei einem Wert wie 41, 42, 43 oder 44 Gew.-%. bezogen auf die gesamte Beschichtungsflüssigkeit. Eine sehr wasserreiche Flüssigkeit kann nach einer bevorzugten Ausführungsformen sogar eine noch höhere Wassergehaltsobergrenze aufweisen, z.B. mit einem Wert von vorzugsweise 70 Gew.-%, 75 Gew.-%, 80 Gew.-%, 85 Gew.-%, 90 Gew.-% oder 95 Gew.-% Wasser bezogen auf die gesamte Beschichtungsflüssigkeit.

[0115] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die (optionale) Beschichtung (Co-)Polymere, insbesondere wasserlösliche (Co-)Polymere, ggf. modifizierte (Co-)Polymere, wie z.B.

(a) synthetische Polymere, wie beispielsweise Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Homo- und Copolymere der (Meth)acrylsäure und ihrer Derivate, der Malein-, Vinylsulfon-, Vinylphosphonsäure, Polyethylenimin und/oder PAA

(b) naturbasierte, ggf. modifizierte Polymere, wie z.B. Stärke, Alginate, Pektine, Pflanzengummen, Caseine, Gelatine Guar, Cellulose, Celluloseether und/oder Stärkeether

(c) biotechnolog. erzeugte Produkte wie z.B. Pullulan, Curdlan und/oder Xanthan.

(d) Mischungen vorgenannter.

[0116] Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist als (optionale) Beschichtung eine Schmelze aufgetragen, vorzugsweise Schmelzen von (Co-)Polymeren, Wachsen, Estern und/oder Fetten. Eine solche Schmelze bleibt vorteilhafterweise auf der Oberfläche des Granulates keine Schmelze, sondern wird nach dem Aufziehen und Erkalten vorteilhafterweise festförmig, so dass die Oberfläche des Granulates vorteilhafterweise nicht klebrig ist.

[0117] Die (optionale) Beschichtung umfasst vorzugsweise Wachse. Bei Wachsen können vorteilhafterweise folgende bevorzugt sein:

(a) pflanzliche Wachse wie vorzugsweise Carnaubawachs, Candelillawachs, Espartowachs, Guarumawachs, Japanwachs, Korkwachs, Montanwachs, Ouricurywachs, Reiskeimölwachs und/oder Zuckerrohrwachs

(b) tierische Wachse wie vorzugsweise Bienenwachs, Bürzeldrüsenfett, Wollwachs, Schellackwachs und/oder Walrat

(c) Mineralwachse wie vorzugsweise Ceresin und/oder Ozokerit

(d) chemisch modifizierte Wachse, vorzugsweise Hartwachse, insbesondere hydrierte Jojobawachse, Montanesterwachse und/oder Sasolwachse

(e) synthetische Wachse wie vorzugsweise Paraffinwachse (insbesondere Weichparaffin mit einem Schmelzpunkt von > 38°C), Polyalkylenwachse und/oder Polyethylenglykolwachse

(f) Mikrowachse, also vorzugsweise höher schmelzende Inhaltsstoffe des Erdöls, welche insbesondere aus einem Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe (iso-Alkane) bestehen und vorteilhafterweise noch Alkyl-substituierte Cycloparaffine und Alkyl-substituierte bzw. Naphthen-substituierte Aromaten enthalten, vorteilhafterweise Petrolate, plastische Mikrowachse und Hartmikrowachse

(g) Mischungen pflanzlicher Wachse, tierischer Wachse, Mineralwachse, synthetische Wachse, Mikrowachse und/oder chemisch modifizierter Wachse.

[0118] Die (optionale) Beschichtung umfasst vorzugsweise Ester. Bei Estern sind vorteilhafterweise die Ester langkettiger Fettsäuren bevorzugt, insbesondere mit mindestens 22 Kohlenstoff-Atomen, wie z.B. Behensäure, Tetracosansäure, Cerotinsäure und/oder Triacontansäure usw..

[0119] Die (optionale) Beschichtung umfasst vorzugsweise Fette. Mit Fetten sind vorzugsweise die festen oder halb-festen Produkte gemeint, die chemisch im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen.

[0120] Die (optionale) Beschichtung umfasst vorzugsweise (Co-)Polymere. Bei den (Co-)Polymeren sind insbesondere

Polyethylenglykole, Polyacrylsäuren, Polyacrylamide, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole bevorzugt.

[0121] Polyethylenglykole mit Molmassen von ca. 200-5000000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden Pn von ca. 5 bis >100000 sind dabei bevorzugt.

[0122] Flüssige Produkte mit Molmassen <ca. 25000 g/mol können als Beschichtungsmaterial auch eingesetzt werden.

[0123] Die höhermolekularen, festen Polyethylenglykole, auch Polyethylenoxide genannt, sind auch bevorzugt.

[0124] Generell ist es sehr bevorzugt, wenn die optionale Beschichtung Lipide und/oder Silikonöle enthält, was einer bevorzugten Ausführungsform entspricht.

[0125] Bevorzugte Lipide sind

(a) lipophile Kohlenwasserstoffe (wie beispielsweise auch Triacontan, Squalen oder Carotinoide usw.),

(b) lipophile Alkohole (wie beispielsweise Wachsalkohole, Retinol oder Cholesterin usw.),

(c) Etherlipide

(d) lipophile Carbonsäuren (Fettsäuren),

(e) lipophile Ester [wie Neutralfette - d.h. Mono-, Di- u. Triacylglycerine (Triglyceride), Sterinester usw.]

(f) lipophile Amide (wie z.B. Ceramide usw.),

(g) Wachse

(h) Lipide mit mehr als 2 Hydrolyseprodukten, wie z.B. Glykolipide, Phospholipide, Sphingolipide und/oder Glycerolipide usw.

(i) Lipide in Form höhermolekularer Konjugate mit mehr als 2 Hydrolyseprodukten, wie z.B. Lipoproteinen und/oder Lipopolysaccharide usw.,

(j) Phosphor-freie Glykolipide, wie z.B. Glykosphingolipide (wie vorzugsweise cerebroside, Ganglioside, Sulfatide) oder wie z.B. Glykoglycerolipide (wie vorzugsweise Glykosyldi- und -monoglyceride) usw.

(k) Kohlenhydrat-freie Phospholipide, wie z.B. Sphingophospholipide (wie vorzugsweise Sphingomyelinen) oder wie z.B. Glycerophospholipide (wie vorzugsweise Lecithine, Kephalline, Cardiolipine, Phosphatidylinositol und -inositolphosphate usw.)

(l) Mischungen aus Vorgenannten.

[0126] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die (optionale) Beschichtung unverseifbares Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus freier Fettsäure, Isoprenoid-Lipide, wie insbesondere Steroide, Carotinoide, Monoterpene usw. und/oder Tocopherole.

[0127] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist die (optionale) Beschichtung verseifbares Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus Mono-, Di-, Triacylglyceride, Phospholipide (Phosphatide), Glykolipide, Diollipide, Wachse und/oder Sterinester.

[0128] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die (optionale) Beschichtung je zumindest ein unverseifbares und ein verseifbares Lipid auf.

[0129] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist die (optionale) Beschichtung neutrales Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus Fettsäuren (>C12), Mono-, Di-, Triacylglyceride, Sterine, Sterinester, Carotinoide, Wachse und/oder Tocopherole.

[0130] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist die (optionale) Beschichtung polares Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus Glycerophospholipide, Glyceroglykolipide, Sphingophospholipide und/oder Sphingoglykolipide.

[0131] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die (optionale) Beschichtung je zumindest ein polares und ein unpolares Lipid auf. In einer weiteren Ausführungsform enthält die (optionale) Beschichtung ein Silikonöl.

[0132] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die (optionale) Beschichtung als Dispersion aufgebracht, also vorteilhafterweise als System aus mehreren Phasen, von denen eine kontinuierlich (Dispersionsmittel) und mindestens eine weitere (fein) verteilt ist (dispergierte Phase), vorzugsweise als Emulsion, Aerosol oder Suspension.

[0133] Am meisten bevorzugt sind dabei Suspensionen, also Dispersionen von unlöslichen Feststoffteilchen mit Teilchengrößen bis hinunter zu kolloiden Dimensionen (<10⁻⁶ cm) in Flüssigkeiten, plastischen Massen oder erstarrten Schmelzen.

[0134] Insbesondere bevorzugt sind lösungsmittelhaltige, vorteilhafterweise wässrige Suspensionen pulverförmiger Komponenten mit vorzugsweise wenigen µm Durchmesser, z.B. wässrige Suspensionen von Pigmenten.

[0135] Lösungsmittelhaltige Systeme enthalten dabei vorzugsweise Dispergiermittel, wie insbesondere

(a) oligomere Titanate und/oder Silane,

(b) amphotere Dispergiermittel wie z.B. Sojalecithin usw.

(c) anionische Dispergiermittel wie z.B. oligomere oder polymere Carbonsäuren usw.,

(d) kationische Dispergiermittel, wie z.B. Polyamine usw.,

(e) elektroneutrale Dispergiermittel wie z.B. Salze aus langkettigen Polyaminen und. Polycarbonsäuren usw., und/

oder

(f) Amin/Amid-funktionelle Polyester und/oder Amin/Amid-funktionelle Polyacrylate.

Wässrige Systeme enthalten dabei vorzugsweise Dispergiermittel, wie insbesondere

- (a) anorganische Dispergiermittel, hier vorzugsweise so genannte Pickering- Dispergiermittel, also feinkörnige, unlösliche anorganische Verbindungen wie z.B. CaCO_3 oder $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Polyphosphate, wie vorzugsweise Salze der Pyro-, Meta- oder Polyphosphorsäure der allg. Formel $\text{M}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$ oder $\text{Mn} [\text{H}_2 \text{P}_n \text{O}_{3n+1}]$ mit $\text{M}=\text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ ; $n=2-10$ Oligophosphate, z.B. Pentanatriumtriphosphat $\text{Na}_5 \text{P}_3 \text{O}_{10}$, $n>10$ Polyphosphate
- (b) abgewandelte Naturstoffe, wie z.B. Gummi arabicum, Alginate, Casein, Gelatine, Sojalecithin, Tannate und/oder Ligninsulfonate und/oder
- (c) synthetische Polymere, z.B. überwiegend wasserlösliche Na^+ - od. NH_4^+ -Salze anionischer synthetischer Polymerer mit Carboxylat-, Sulfat- od. Sulfonat-Gruppen, Homopolymere, wie vorzugsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure,
- (d) Copolymere, wie vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyl- (Ethen-), Allylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Acrylamid oder Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid mit Ethylen od. anderen 1-Alkenen, Methylvinylether oder Styrol, Polyaldehydocarbonsäuren, wie vorzugsweise Co-, bzw. Terpolymerisate von Acrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril, in Gegenwart und unter Einbau von langkettigen, verzweigten oder linearen Mercaptanen als Regler, Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

[0136] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die (optionale) Beschichtung farbige Substanzen bzw. Farbstoffe, Aufheller und/oder Pigmente, vorteilhafterweise im nanoskaligen Bereich oder im Mikrometerbereich, auf, vorzugsweise Weißpigmente, insbesondere ausgewählt aus Titandioxid-Pigmenten, wie insbesondere Anatas-Pigmente und/oder Rutil-Pigmente, Zinksulfid-Pigmenten, Zinkoxid (Zinkweiß), Antimontrioxid (Antimonweiß), basischem Bleicarbonat (Bleiweiß) $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, Lithopone $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$. Vorzugsweise können auch weiße Hilfsstoffe, wie vorzugsweise Calciumcarbonat, Talkum $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und/oder Bariumsulfat enthalten sein.

[0137] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann es sich bei den Pigmenten um

- (a) Buntpigmente (vorzugsweise anorganische Buntpigmente, insbesondere Eisenoxid-Pigmente, Chromat-Pigmente, Eisenblau-Pigmente, Chromoxid-Pigmente, Ultramarin-Pigmente, oxidische Mischphasenpigmente und/oder Bismutvanadat-Pigmente),
- (b) Schwarzpigmente (z.B. Anilinschwarz, Perylenschwarz, Eisenoxid-Pigmente, Manganschwarz und/oder Spinellschwarz),
- (c) Glanzpigmente (vorzugsweise plättchenförmige Effektpigmente, Metalleffektpigmente wie z.B. Aluminium-Pigmente (Silberbronze), Kupfer-Pigmente und Kupfer/Zink-Pigmente (Goldbronzen) und Zink-Pigmente, Perlglanzpigmente, wie z.B. Magnesiumstearat, Zinkstearat, Lithiumstearat oder Ethylenglykoldistearat bzw. Polyethylenterephthalat, Interferenzpigmente wie z.B. Metalloxid-Glimmer-Pigmente) und/oder
- (d) Lumineszenzpigmente wie z.B. Azomethinfluoreszenzgelb, Silber-dotierte und/oder Kupferdotierte Zinksulfid-Pigmente handeln.

[0138] Die (optionale) Beschichtung kann vorzugsweise auch folgende Stoffe umfassen:

- (a) Carbonate, wie vorzugsweise Kreide, Kalksteinmehl, Calcit und/oder gefälltes Calciumcarbonat, Dolomit und/oder Bariumcarbonat
- (b) Sulfate, wie vorzugsweise Baryt, Blanc fixe und/oder Calciumsulfate
- (c) Silicate, wie vorzugsweise Talk, Pyrophyllit, Chlorit, Hornblende, Glimmer, Kaolin Wollastonit, Schiefermehl, gefällte Ca-, Al-, Ca-/Al-, Na-/Al-Silicate, Feldspäte und/oder Mullit
- (d) Kieselsäuren, wie vorzugsweise Quarz, Quarzgut, Cristobalit, Kieselgur, Neuburger Kiesel Erde, gefällte Kieselsäure, pyrogene Kieselsäure, Glasmehl, Bimsmehl, Perlit, Ca-Metasilicate und/oder Fasern aus Schmelzen von Glas, Basalten, Schlacken
- (e) Oxide, wie insbesondere Aluminiumhydroxid und/oder Magnesiumhydroxid
- (f) organische Fasern, wie insbesondere Textil-Fasern, Cellulose-Fasern, Polyethylen-Fasern, Polypropylen-Fasern, Polyamid-Fasern, Polyacrylonitril-Fasern und/oder Polyester-Fasern, vorzugsweise mit Längen im Nanometer bzw. Mikrometerbereich und/oder
- (g) Mehle, wie z.B. Stärkemehle.

[0139] In einer bevorzugten Ausführungsform senkt die (optionale) Beschichtung die Lösegeschwindigkeit der gesamten Partikel um 5% bezogen auf 20°C kaltes Wasser, d.h. dass die beschichteten Granulate entsprechend mehr

Zeit benötigen, um sich zur Gänze in 20°C kaltem Wasser aufzulösen, bezogen auf das Auflösen von 60 Gramm der Partikel in einem Liter Leitungswasser in einem 2-Liter-Becherglas bei Rührung mit einem Rührfisch/Magnetrührer (250 UPM) bei 20°C. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann die Senkung der Lösegeschwindigkeit der gesamten Partikel bei einem Wert von vorzugsweise 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% oder 100% liegen. Bei einem Wert von 100% dauert also die komplette Partikelauflösung doppelt so lange wie ohne Beschichtung. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Senkung der Lösegeschwindigkeit der gesamten Partikel sogar bei einem noch höheren Wert liegen, vorzugsweise bei 150%, 200%, 250%, 300%, 350%, 400%, 450% oder 500%.

[0140] Wenn die unbeschichtete Partikel also bereits nach 1 Minute gelöst ist, so wäre die beschichtete Tablette bei einem Wert von 500% erst nach 5 Minuten gelöst.

[0141] In einer bevorzugten Ausführungsform sind in dem, optional beschichteten, Granulat, vorzugsweise im Kern und/oder in der Schale Sprudel- bzw. Brausekomponenten enthalten.

[0142] Ein erfindungsgemäßes Granulat besteht aus einem Kern und diesen umgebenden Schalenmaterial. Dies bedeutet nicht unbedingt, dass das Schalenmaterial den Kern vollständig bedecken muss. Es ist nur notwendig, dass die den Kern umgebenden Teilchen diesen zumindest anteilsweise umgeben bzw. bedecken, so dass vorzugsweise mindestens 10%, in weiter vorteilhafter Weise mindestens 15%, in noch weiter vorteilhafter Weise mindestens 20%, in vorteilhafter Weise mindestens 25%, in noch vorteilhafterer Weise mindestens 30%, in sehr vorteilhafter Weise mindestens 35%, in erheblich vorteilhafter Weise mindestens 40%, in überaus vorteilhafter Weise mindestens 45%, insbesondere mindestens 50% der äußeren sichtbaren Oberfläche des Kerns von den umgebenden Teilchen bedeckt ist (=Bedeckungsgrad), was einer bevorzugten Ausführungsform entspricht.

[0143] Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollen die Bedeckungsgrade aber bestimmte Maximalwerte nicht übersteigen, solcher Maximalwerte liegt insbesondere bei einem Wert von 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% oder 100%, kann aber auch bei einem tieferen Wert liegen, wie insbesondere bei 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% oder 45%. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann es aber auch erwünscht sein, dass der Bedeckungsgrad sehr hohe Werte erreicht, vorzugsweise kann der Bedeckungsgrad bei einem Werten von mindestens 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% oder 100% liegen.

[0144] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Kern als solcher gleichmäßig, vorzugsweise nahezu kugelförmig oder ellipsoid ausgebildet. Das Ellipsoid ist ähnlich der Kugel, jedoch Längsachse und Querachse sind unterschiedlich. Der Kern kann aber auch nach anderen Ausführungsformen

- (a) kubisch geformt (würfelförmig) oder zumindest annähernd kubisch geformt oder
- (b) parallelepiped geformt (z.B. quaderförmig) oder zumindest annähernd parallelepiped geformt oder
- (c) lamellar geformt (plättchenförmig und ähnliches) oder zumindest annähernd lamellar geformt oder
- (d) nadelartig oder faserartig geformt oder zumindest annähernd nadelartig oder faserartig oder
- (e) strangartig oder zumindest annähernd strangartig geformt sein.

[0145] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Kern als solcher ungleichmäßig ausgebildet, vorzugsweise also nicht kugelförmig oder ellipsoid, sondern von unregelmäßiger Form. Eine solche Form zeichnet sich beispielsweise durch das unregelmäßige Vorhandensein von Ecken, Zacken, Spitzen und Kanten, Ausbuchtungen und Einkerbungen, Einrissen oder Blasen aus. Vom Mittelpunkt des Kerns haben daher die Mehrzahl der Punkte der Oberfläche im wesentlichen eine ungleiche Entfernung. Eine solche Form kann beispielsweise an einer Seite spitz zulaufen, eine Delle aufweisen oder eine platte Seite aufweisen.

[0146] Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten, kann sich nun dadurch auszeichnen, dass

- (a) die Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl, der Kerne der, optional beschichteten, Granulate im wesentlichen gleichmäßig, vorzugsweise nahezu kugelförmig oder ellipsoid ausgebildet ist, oder
- (b) die Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl, der Kerne der, optional beschichteten, Granulate ungleichmäßig ausgebildet ist, oder
- (c) Mischungen im wesentlichen gleichmäßig und ungleichmäßig ausgebildeter Kerne vorliegen, vorzugsweise im Verhältnis 200 : 1 bis 1 : 200. Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform.

[0147] Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

[0148] Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granu-

laten, kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs

(a) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, eine eher einheitliche Korngröße aufweisen, oder

(b) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, eine eher uneinheitliche Korngröße aufweisen, oder

(c) eine Mischung von Kernen sehr einheitlicher Korngröße mit Kernen sehr uneinheitlicher Korngröße darstellen, vorzugsweise im Verhältnis 200 : 1 bis 1 : 200 Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform.

[0149] Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

[0150] Eine eher einheitliche Korngröße liegt vorzugsweise dann vor, wenn die Kerne im wesentlichen in einer möglichst gleichmäßigen Korngrößenverteilung vorliegen, bei der das Verhältnis von d_{50} zu d_{90} wenigstens 0,50, vorzugsweise wenigstens 0,6, vorteilhafterweise wenigstens 0,75, in weiter vorteilhafter Weise wenigstens 0,80 beträgt.

[0151] Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten, kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs

(a) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, eine eher einheitliche Dichte aufweisen, oder

(b) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, eine eher unterschiedliche Dichte aufweisen, oder

(c) eine Mischung von Kernen sehr einheitlicher mit Kernen sehr uneinheitlicher Dichte darstellen, vorzugsweise im Verhältnis 200 : 1 bis 1 : 200. Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform.

[0152] Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

[0153] Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten, kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs

(a) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, einen eher einheitlichen strukturellen Aufbau aufweisen, d.h. z.B. entweder Einkörner, Extrudate oder Agglomerate usw. sind, oder

(b) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, einen eher unterschiedlichen strukturellen Aufbau aufweisen, d.h. sowohl als Extrudate, Agglomerate, Einkörner usw. vorliegen, oder

(c) eine Mischung von Kernen sehr einheitlichen strukturellen Aufbaus mit Kernen sehr uneinheitlicher Dichte darstellen. Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform.

[0154] Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

[0155] Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten, kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs

(a) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, eine eher einheitliche chemische Zusammensetzung, bezogen auf das Kollektiv, aufweisen, oder

(b) in der Mehrheit, vorzugsweise zumindest 75%, insbesondere die Gesamtzahl der Kerne, einen eher uneinheitliche chemische Zusammensetzung, bezogen auf das Kollektiv, aufweisen, oder

(c) eine Mischung von Kernen mit sehr einheitlicher chemischer Zusammensetzung mit Kernen sehr uneinheitlicher chemischer Zusammensetzung, bezogen auf das Kollektiv, darstellen. Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform.

[0156] Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

[0157] Ferner stellen folgende Fälle (i) bis (iv) bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar:

(i) Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten,

kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs als individuelle Objekte jeweils eine homogene Verteilung zumindest eines (vorzugsweise ein und derselbe) in ihnen enthaltenen Aktivstoffes (z.B. Tensid oder Builder usw.) aufweisen, wobei im durch dieselben, optional beschichteten, Granulate gebildeten Kollektiv

- 5 α) ebenfalls eine homogene Verteilung des (der) betreffenden Aktivstoffe(s) über das Kollektiv gegeben ist, oder aber
 β) eine heterogene Verteilung des (der) betreffenden Aktivstoffe(s) über das Kollektiv gegeben ist.

10 Vereinfacht ausgedrückt bedeutet dies, dass ein Partikelkollektiv ψ vorliegt. In allen Partikeln dieses Kollektivs ψ ist zumindest ein (vorzugsweise ein und derselbe) Aktivstoff homogen verteilt. Im Fall α) enthalten alle Partikel des Kollektivs ψ außerdem dieselbe Menge an dem betreffenden Aktivstoff. Dies ist der Fall einer homogenen Individualverteilung in einem homogenen Kollektiv. In dem Fall β) enthalten die Partikel dagegen unterschiedliche Mengen an dem betreffenden Aktivstoff, wenn auch die unterschiedlichen Mengen in jeder individuellen Partikel homogen

15 verteilt sind. Dies ist der Fall einer homogenen Individualverteilung in einem heterogenem Kollektiv. Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

20 (ii) Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten, kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs als individuelle Objekte jeweils eine heterogen Verteilung zumindest eines (vorzugsweise ein und derselbe) in ihnen enthaltenen Aktivstoffes (z.B. Tensid oder Builder usw.) aufweisen (also einen Konzentrationsgradienten des Aktivstoffes über eine Partikel aufweisen bzw. lokale Anreicherungen des Aktivstoffes auftreten), wobei im durch dieselben, optional beschichteten, Granulate gebildeten Kollektiv

- 25 χ) ebenfalls eine heterogene Verteilung des (der) betreffenden Aktivstoffe(s) über das Kollektiv gegeben ist, oder aber
 δ) eine homogene Verteilung des (der) betreffenden Aktivstoffe(s) über das Kollektiv gegeben ist.

30 Vereinfacht ausgedrückt bedeutet dies, dass ein Partikelkollektiv ξ vorliegt. In allen Partikeln dieses Kollektivs ist zumindest ein (ein und derselbe) Aktivstoff heterogen verteilt. Im Fall χ) enthalten alle Partikel des Kollektivs ξ außerdem unterschiedliche Mengen an dem betreffenden Aktivstoff. Dies ist der Fall einer heterogenen Individualverteilung in einem heterogenen Kollektiv. In dem Fall δ) enthalten die Partikel dagegen gleiche Mengen an dem betreffenden Aktivstoff, wenn auch die gleichen Mengen in jeder individuellen Partikel inhomogen verteilt sind. Dies ist der Fall einer heterogenen Individualverteilung in einem homogenen Kollektiv.

35 Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

40 (iii) Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten, kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs als individuelle Objekte jeweils eine homogene Massenverteilung aufweisen (d.h. es liegt kein Dichtegradient im individuellen Kern vor), wobei im durch dieselben, optional beschichteten, Granulate gebildeten Kollektiv

- 45 ϵ) ebenfalls eine homogene Massenverteilung über das Kollektiv gegeben ist (d.h. es liegt kein Dichtegradient über das Kollektiv als Gesamtheit vor, so dass alle das Kollektiv bildenden Teilchen nahezu dieselbe Dichte aufweisen) , oder aber
 ϕ) eine heterogene Massenverteilung über das Kollektiv gegeben ist (d.h. es liegt ein Dichtegradient über das Kollektiv als Gesamtheit vor, so dass also die das Kollektiv bildenden Teilchen nicht nahezu dieselben Dichten aufweisen).

50 Vereinfacht ausgedrückt bedeutet dies, dass ein Partikelkollektiv ϑ vorliegt. In keinem der Partikel dieses Kollektivs 9 liegt ein Dichtegradient vor. Im Fall ϵ) haben allen Partikel des Kollektivs ϑ außerdem die gleiche Dichte. Dies ist der Fall einer homogenen Individualverteilung in einem homogenen Kollektiv. In dem Fall ϕ) haben nicht alle Partikel des Kollektivs ϑ die gleiche Dichte. Dies ist der Fall einer homogenen Individualverteilung in einem heterogenem Kollektiv.

Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkol-

lektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

(iv) Ein Kollektiv von, optional beschichteten, Granulaten, beispielsweise ein Waschpulver bestehend aus Granulaten, kann sich dadurch auszeichnen, dass die Kerne des Kollektivs als individuelle Objekte jeweils eine heterogene Massenverteilung aufweisen (d.h. es liegt jeweils ein Dichtegradient im individuellen Kern vor), wobei im durch dieselben, optional beschichteten, Granulate gebildeten Kollektiv

γ) ebenfalls eine heterogene Massenverteilung über das Kollektiv gegeben ist (d.h. es liegt ein Dichtegradient über das Kollektiv als Gesamtheit vor, so dass die das Kollektiv bildenden Teilchen nicht alle dieselbe Dichte aufweisen), oder aber

η) eine homogene Massenverteilung über das Kollektiv gegeben ist (d.h. es liegt kein Dichtegradient über das Kollektiv als Gesamtheit vor, so dass also die das Kollektivbildenden Teilchen dieselben Dichten aufweisen).

[0158] Vereinfacht ausgedrückt bedeutet dies, dass ein Partikelkollektiv Π vorliegt. Die einzelnen Partikel dieses Kollektivs n weisen einen Dichtegradienten auf. Im Fall γ) weisen die Partikel des Kollektivs Π im Vergleich untereinander außerdem unterschiedliche Dichten auf. Dies ist der Fall einer heterogenen Individualverteilung in einem heterogenen Kollektiv. In dem Fall η) weisen die Partikel des Kollektivs Π im Vergleich untereinander jeweils gleiche Dichten auf. Dies ist der Fall einer heterogenen Individualverteilung in einem homogenen Kollektiv.

[0159] Dabei kann das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate auch ein Subkollektiv eines größeren Gesamtkollektivs sein, d.h. das Kollektiv der, optional beschichteten, Granulate bildet zusammen mit weiteren Teilchen ein Gesamtkollektiv.

[0160] Es ist im Rahmen der Erfindung möglich, dass der Kern als solcher, bevor er mit dem Schalenmaterial umgeben wird, beschichtet wird, d.h. also z.B. mit einer Lösung, Dispersion, Schmelze oder Emulsion bestimmter Wirkstoffe beschichtet wird. Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform. Zur (optionale) Beschichtung des Kerns kommen Materialien umfassend Stoffe wie Niotenside, Kationtenside, amphotere Tenside, Silikonöl, Triglyceride, Terpene, Parfüm, Glycerin und/oder (Co-)Polymer(lösungen) in Frage. Des weiteren kommen auch all jene Stoffe in Frage, welche für die Beschichtung des Granulates an anderer Stelle dieser Beschreibung offenbart werden.

[0161] Ebenso ist es möglich, dass ein unbeschichtetes Granulat als solches, bevor es optional beschichtet wird, zuvor imprägniert wird, d.h. z.B. also mit einer Lösung, Dispersion oder Emulsion bestimmter Wirkstoffe durchtränkt, wird um die Eigenschaften des Granulats zu modifizieren. Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform.

[0162] Zur Imprägnierung des Kerns oder des Granulates können Imprägniermittel, vorzugsweise Silikonhaltige Imprägniermittel verwendet werden, also Gemische, welche vorteilhafterweise verschiedene Polysiloxane mit kondensationsfähigen Gruppen enthalten, die vorteilhafterweise mehr oder weniger stark wasserabweisend machen. Bevorzugt werden zur Imprägnierung Mittel verwendet, welche der Hydrophobierung des Kerns bzw. des Granulats dienen.

[0163] Bevorzugte Hydrophobiermittel sind neben Mitteln, die Silicone enthalten, auch Mittel, die z.B. Paraffine, Wachse, Metallseifen (zum Teil auch mit Zusätzen an Aluminium- oder Zirkoniumsalzen), quartäre Ammonium-Verbindungen mit langkettigen Alkyl-Resten, Harnstoff-Derivate, Fettsäure-modifizierte Melaminharze, Chrom-Komplexsalze, Zinnorganische Verbindungen und/oder Glutardialdehyd enthalten.

[0164] Grundsätzlich ist es natürlich auch eine Hydrophilierung möglich, was einer bevorzugten Ausführungsform entspricht. Das Hydrophilieren erfolgt mit Hilfe von Hydrophilierungsmittel, die z.B. in Form wässriger. Lösungen aufgetragen werden. Es handelt sich dabei z.B. um Zubereitungen von ionogenen bzw. nichtionogenen Polymeren, Ethoxylierungsprodukten und dergleichen. Es ist z.B. möglich den Kern, bevor er von der Schale umgeben wird, zu Hydrophilieren.

[0165] Bevorzugt werden zur Imprägnierung Mittel verwendet, welche Lipide enthalten.

[0166] Bevorzugte Lipide sind

(a) lipophile Kohlenwasserstoffe (wie beispielsweise auch Triacontan, Squalen, oder Carotinoide usw.),

(b) lipophile Alkohole (wie beispielsweise Wachsalkohole, Retinol oder Cholesterin usw.),

(c) Etherlipide

(d) lipophile Carbonsäuren (Fettsäuren),

(e) lipophile Ester [wie Neutralfette - d.h. Mono-, Di- u. Triacylglycerine (Triglyceride), Sterinester usw.]

(f) lipophile Amide (wie z.B. Ceramide usw.),

(g) Wachse

(h) Lipide mit mehr als 2 Hydrolyseprodukten, wie z.B. Glykolipide, Phospholipide, Sphingolipide und/oder Glycerolipide usw.

(i) Lipide in Form höhermolekularer Konjugate mit mehr als 2 Hydrolyseprodukten, wie z.B. Lipoproteinen und/oder Lipopolysaccharide usw.,

(j) Phosphor-freie Glykolipide, wie z.B. Glykosphingolipide (wie vorzugsweise Cerebroside, Ganglioside, Sulfatide)

oder wie z.B. Glykoglycerolipide (wie vorzugsweise Glykosyldi- und - monoglyceride) usw.

(k) Kohlenhydrat-freie Phospholipide, wie z.B. Sphingophospholipide (wie vorzugsweise Sphingomyelinen) oder wie z.B. Glycerophospholipide (wie vorzugsweise Lecithine, Kephalline, Cardiolipine, Phosphatidylinositol und -inositolphosphate usw.) und/oder

(l) Mischungen aus Vorgenannten.

[0167] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Imprägniermittel unverseifbares Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus freie Fettsäuren, Isoprenoid-Lipide, wie insbesondere Steroide, Carotinoide, Monoterpene usw. und/oder Tocopherole.

[0168] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist das Imprägniermittel verseifbares Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus Mono-, Di-, Triacylglyceride, Phospholipide (Phosphatide), Glykolipide, Diolipide, Wachse und oder Sterinester.

[0169] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Imprägniermittel je zumindest ein unverseifbares und ein verseifbares Lipid auf.

[0170] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist das Imprägniermittel neutrales Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus Fettsäuren (>C12), Mono-, Di-, Triacylglyceride, Sterine, Sterinester, Carotinoide, Wachse und/oder Tocopherole.

[0171] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist das Imprägniermittel polares Lipid auf, vorzugsweise ausgewählt aus Glycerophospholipide, Glyceroglykolipide, Sphingophospholipide und/oder Sphingoglykolipide.

[0172] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Imprägniermittel je zumindest ein polares und ein unpolares Lipid auf.

[0173] Es ist auch möglich bei der (optionalen) Beschichtung der Granulate eine partielle Hydrophobierung zu vollziehen, also die Oberfläche der Partikel hydrophob zu machen, indem Hydrophobierungsmittel als Beschichtung aufgetragen werden, vorzugsweise Mittel die z.B. Silicone, Paraffine, Wachse, Metallseifen (zum Teil auch mit Zusätzen an Aluminium- oder Zirkoniumsalzen), quartäre Ammonium-Verbindungen mit langkettigen Alkyl-Resten, Harnstoff-Derivate, Fettsäure-modifizierte Melaminharze, Chrom-Komplexsalze, Zinn-organische Verbindungen und/oder Glutaraldehyd enthalten.

[0174] Es ist auch möglich bei der (optionalen) Beschichtung der Granulate eine partielle Hydrophilierung zu vollziehen, also die Oberfläche der Partikel hydrophil zu machen, z.B. indem wässrige Lösungen als Beschichtung auf das Granulat aufgetragen werden, insbesondere Zubereitungen von ionogenen bzw. nichtionogenen Polymeren, Ethoxylierungsprodukten und dergleichen. Zur Hydrophilierung besonders befähigt sind z.B. Polyethylenglykolsorbitanfettsäureester und vergleichbare Substanzen.

[0175] Auch die Löslichkeit der Schale als solche kann individuell manipuliert werden, und zwar vorteilhafterweise über die Wahl des Granulierhilfsmittels. Das Granulierhilfsmittel kann beispielsweise eher hydrophob sein, mit der Folge, dass die Schale in wässriger Umgebung sich langsamer löst. Wenn das Granulierhilfsmittel eher hydrophob ist, so ist im Kontext dieser Erfindung in der weiteren Beschreibung vereinfacht von einer "hydrophob gebundenen" Schale die Rede.

[0176] Das Granulierhilfsmittel kann beispielsweise eher hydrophil sein, mit der Folge, dass die Schale in wässriger Umgebung sich schneller löst. Wenn das Granulierhilfsmittel eher hydrophil ist, so ist im Kontext dieser Erfindung in der weiteren Beschreibung von einer "hydrophil gebundenen" Schale die Rede.

[0177] Dem Gestaltungsfreiraum des Fachmanns sind hier kaum Grenzen gesetzt. Selbstverständlich lassen sich die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate auch vorteilhaft in Pouches, Beuteln oder Säckchen applizieren. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Pouch, Beutel oder Sack, enthaltend erfindungsgemäß herstellbaren Granulate.

[0178] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Formkörper, vorzugsweise Tablette, enthaltend erfindungsgemäß herstellbare Granulate.

[0179] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend erfindungsgemäße herstellbare Granulate, insbesondere ein Waschmittel enthaltend Pflegekomponenten.

[0180] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsmittel enthaltend erfindungsgemäße herstellbare Granulate, vorzugsweise Geschirrspülmittel, enthaltend

(a) Reinigungskomponente, enthaltend beispielsweise Tenside wie vorzugsweise Alkylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylpolyglucoside und/oder Cocoamidopropyl-Betain

(b) Klarspülkomponente, enthaltend beispielsweise nichtionische Tenside, vorzugsweise auf Fettalkohol-Basis, insbesondere mit Zusätzen niederer Alkohole als Lösungsvermittler und vorteilhafterweise von Citronensäure

(c) Enthärtungskomponente, enthalten beispielsweise Phosphonat, Polycarboxylat, Natriumgluconat, Ethylendiamintetraessigsäure. (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und/oder Aluminiumsilicaten (Zeolithen)

(d) Optional: weitere Bestandteile wie vorzugsweise Silber-/Glasschutz-Komponente

[0181] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die optionale Beschichtung (Coating) der erfindungsgemäß herstellbaren Granulate pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke-sensitiv bzw. enthält pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke-sensitive Materialien. Nach einer weiteren Ausführungsform ist die Schale pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke-sensitiv bzw. enthält pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke-sensitive Materialien.

[0182] Im folgenden wird die Begrifflichkeit der pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke-Sensitivität vorwiegend am Beispiel der optionalen Beschichtung (Coating) erläutert. Es ist dem Fachmann aber klar, dass er ohne weiteres dieselben Mechanismen auch auf die Präparation von Kern und Schale (Schalenmaterial) anwenden kann. Der Kern kann z.B. ein Granulat sein, welches aus Subpartikeln besteht, welche durch ein pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke-sensitives Material zusammengehalten werden. Unter einstellbaren Bedingungen betreffend pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke kann der Kern somit seine Integrität verlieren, also zerfallen. Die Schale kann z.B. mit einer pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke-sensitiven Granulationsflüssigkeit auf den Kern aufgebracht worden sein. Unter einstellbaren Bedingungen betreffend pH- und/oder Temperatur- und/oder Ionenstärke kann die Schale somit ihre Integrität verlieren und sich auflösen.

[0183] Dabei ist unter dem Begriff der pH-Sensitivität, Temperatur-Sensitivität und/oder Ionenstärke-Sensitivität gemeint, dass die Beschichtung bzw. die die Beschichtung bildenden Materialien bei einer Änderung des pH-Wertes, der Temperatur und/oder der Ionenstärke in dem Milieu, welcher die Beschichtung ausgesetzt ist (z.B. eine Waschflotte),

- (a) eine Änderung (Zunahme oder Abnahme) der Löslichkeit (vorzugsweise in Wasser) erfährt/erfahren; und/oder
- (b) eine Änderung (Zunahme oder Abnahme) der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
- (c) eine Änderung (Beschleunigung oder Verlangsamung) der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
- (d) eine Änderung (Zunahme oder Abnahme) der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren.

[0184] Für die Temperatur-Sensitivität gibt es neben den genannten Optionen (a) bis (d) noch die zusätzliche Option (e), nach der die Beschichtung bzw. die die Beschichtung bildenden Materialien bei einer Änderung der Temperatur eine Änderung des Aggregatzustandes von fest nach flüssig oder umgekehrt erfahren, d.h. die Materialien schmelzen oder erstarren.

[0185] Als hierfür geeignetes Beschichtungsmaterial können dabei im Sinne der Erfindung alle jene Materialien dienen, deren Integrität eine Funktion der Temperatur und/oder des pH-Wertes und/oder der Ionenstärke ist oder auch solche Materialien, die aufgrund mechanischer Belastung wie sie z.B. im Laufe eines automatischen Wäschewaschprozesses auftreten, ihre Integrität verlieren. Vorteilhafterweise kann die pH-Sensitivität der (optionalen) Beschichtung genutzt werden. Die (optionale) Beschichtung kann z.B. so gestaltet sein, dass sie sich ganz oder teilweise auflöst, wenn der pH-Wert unter eine kritische Marke fällt. Dies kann beim Beispiel eines Waschvorganges dann geschehen, wenn das alkalische Waschwasser aus der Maschine entfernt wird und frisches Wasser in die Maschine eingebracht, vorzugsweise im Spülgang des Waschprozesses. Bei Kontakt mit dem frischen Wasser verlieren die Beschichtung dann ganz oder teilweise ihre Integrität und macht damit das Granulat für das Wasser penetrierbar. Der betreffende pH-Wert, bei dem die Beschichtung ganz oder teilweise desintegriert, kann beliebig eingestellt werden, so dass das Material beispielsweise dann seine Integrität ganz oder teilweise verliert, wenn der pH-Wert z. B. unter 9,0 fällt, aber im wesentlichen inert bleibt, solange der pH-Wert oberhalb 10, 0 liegt.

[0186] Der Begriff "inert" wird erfindungsgemäß im üblichen Sinn verstanden, also in der Weise, dass ein physikalisches oder chemisches Reagieren des Materials der Beschichtung mit dem Umgebungsmilieu im wesentlichen nicht erfolgt, sondern das Material der Beschichtung physikalisch und chemisch beständig gegenüber diesem ist, so dass das Granulat vor einer Penetration durch das Milieu, z.B. die Waschflotte, im wesentlichen geschützt ist.

[0187] Die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate können mehrere Schalen aufweisen und auf sie können mehrere Beschichtungen aufgetragen sein. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind daher die den Kern des Granulates umgebenden Teilchen mehrschalig auf den Kern aufgetragen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Granulate mehrfach beschichtet.

[0188] Zu mehrschaligen Granulaten im Sinne dieser Anmeldung kann man gelangen, wenn ein erhaltenes Granulat als "Kern" für eine (oder mehrere) weitere Granulationsvorgänge hergenommen wird. Das Granulat wird also selbst wieder als neuer Kern eingesetzt und mit weiteren Teilchen umgeben. Dabei werden dann auf das Ursprungs-Granulat neue Teilchen aufgebracht. Dabei ist bevorzugt, daß sich die Schalen in wenigstens einem Parameter von einander unterscheiden, beispielsweise durch physikalische Parameter wie ihre Dichte, ihre Größe, und/oder durch chemische Parameter, d.h. unterschiedliche chemische Stoffe.

[0189] In einer bevorzugten Ausführungsform unterscheiden sich auch Kernmaterialien und Schalenmaterial in wenigstens 1 physikalischen und/oder chemischen Parameter.

[0190] Zu Granulaten mit mehreren Beschichtungen kann man gelangen, wenn man auf das fertig aufgebaute Granulat, auf welches bereits eine Beschichtung aufgetragen wurde, hernach eine (oder mehrere) weitere Beschichtungen aufbringt.

So kann man z.B. eine erste Niotensid-haltige Beschichtung und eine darauf folgende Parfüm-haltige Beschichtung aufbringen, usw..

[0191] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Durchmesser d_{50} der Kernteilchen der erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 5 mm.

[0192] Die unterer Grenze des Durchmessers d_{50} der Kernteilchen der erfindungsgemäßen Mittel kann vorzugsweise auch bei einem Wert wie insbesondere 0,06 mm, 0,07 mm, 0,08 mm, 0,09 mm, 0,1 mm, 0,11 mm, 0,12 mm, 0,13 mm, 0,14 mm, 0,15 mm, 0,16 mm, 0,17 mm, 0,18 mm, 0,19 mm, 0,2 mm, 0,21 mm, 0,22 mm, 0,23 mm, 0,24 mm, 0,25 mm, 0,26 mm, 0,27 mm, 0,28 mm, 0,29 mm, 0,30 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm, 0,7 mm, 0,8 mm, 0,9 mm oder 1,0 mm oder auch zwischen diesen Werten also z.B. bei 0,35 mm, 0,45 mm usw. liegen.

[0193] Weniger vorteilhaft, aber ebenfalls möglich wäre es gemäß einer anderen Ausführungsform auch, wenn der Durchmesser d_{50} der Kernteilchen der erfindungsgemäßen Mittel kleinere Werte als 0,05 mm, beispielsweise einen Wert wie vorzugsweise 0,01 mm, 0,02 mm, 0,03 mm oder 0,04 mm aufweist.

[0194] Die obere Grenze des Durchmessers d_{50} der Kernteilchen der erfindungsgemäßen Mittel kann vorzugsweise auch bei einem Wert wie insbesondere 4,8 mm, 4,6 mm, 4,4 mm, 4,2 mm, 4,0 mm, 3,8 mm, 3,6 mm, 3,4 mm, 3,2 mm, 3,0 mm, 2,8 mm, 2,6 mm, 2,4 mm, 2,2 mm, 2,0 mm, 1,8 mm, 1,6 mm, 1,4 mm, 1,2 mm oder 1,0 mm liegen oder auch zwischen diesen Werten also z.B. bei 4,7 mm, 4,5 mm usw.

[0195] Weniger vorteilhaft, aber ebenfalls möglich wäre es gemäß einer anderen Ausführungsform auch, wenn der Durchmesser d_{50} der Kernteilchen der erfindungsgemäßen Mittel größere Werte als 5,0 mm, beispielsweise einen Wert wie insbesondere 6 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm oder 10 mm aufweist oder Werte die zwischen diesen Werten liegen also z.B. bei 5,5 mm, 6,5 mm usw.

[0196] Die den Kern umgebenden Partikel sind vorteilhafterweise aber kein Puder. Nach allgemeinem Verständnis ist Puder eine Art Mehl, d.h. eine Anhäufung von Festteilchen mit einer Teilchengröße vorzugsweise unter 100 nm. Es ist auch aus prozesstechnischen Gründen vorteilhaft, wenn die Partikel eine bestimmte Mindestgröße nicht unterschreiten. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die den Kern umgebenden Partikel deshalb einen Partikeldurchmesser d_{50} auf, der vorzugsweise mindestens 1/100, vorteilhafterweise mindestens 1/80, in weiter vorteilhafter Weise mindestens 1/70, in vorteilhafterer Weise mindestens 1/60, in noch vorteilhafterer Weise mindestens 1/50, in überaus vorteilhafter Weise mindestens 1/40 und insbesondere mindestens 1/35 des Partikeldurchmessers d_{50} der Kerne.

[0197] Der Partikeldurchmesser d_{50} der den Kern umgebenden Partikel ist aber vorzugsweise größer als 2, 3, 4 oder 5 μm .

[0198] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die den Kern umgebenden Partikel eine weitestgehend einheitliche Teilchengröße auf, wobei vorteilhafterweise die Korngrößenverteilung der den Kern umgebenden Partikel dergestalt ist, dass das Verhältnis von d_{50} zu d_{90} der den Kern umgebenden Partikel vorzugsweise wenigstens 0,5, noch vorteilhafter wenigstens 0,6, insbesondere wenigstens 0,75 beträgt.

[0199] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Mittel, also die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate, im wesentlichen einen mittleren Formfaktor von wenigstens 0,79, vorzugsweise von wenigstens 0,81, vorteilhafterweise von wenigstens 0,83, noch vorteilhafter von wenigstens 0,85, insbesondere von wenigstens 0,87 auf. Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die erfindungsgemäßen Mittel, also die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate, im wesentlichen in einer möglichst gleichmäßigen Korngrößenverteilung vor, bei der das Verhältnis von d_{50} zu d_{90} wenigstens 0,50, vorzugsweise wenigstens 0,6, vorteilhafterweise wenigstens 0,75, in weiter vorteilhafter Weise wenigstens 0,80 beträgt.

[0200] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die, optional beschichteten, Granulate (insbesondere jene, welche pH-, Ionenstärke- und/oder Temperatur-sensitive Materialien enthalten) in Wasser schwimmfähig, d.h. gehen in Wasser oder in einer Waschlauge nicht unter, sondern treiben an der Wasseroberfläche.

[0201] Um die Granulate schwimmend zu machen, ist es vorzugsweise angezeigt, ihre Dichte auf Werte kleiner 1 g/cm^3 einzustellen, falls erforderlich. Dazu steht eine großes Spektrum an Möglichkeiten zur Verfügung. Man kann beispielsweise Gase, insbesondere Luft, in die Granulate einarbeiten. Gegebenenfalls weisen die Granulate per se eine entsprechend geringe Dichte auf, so dass die zusätzliche Einarbeitung beispielsweise von Gasen nicht nötig ist, was ebenfalls bevorzugt ist. Ebenfalls ist es bevorzugt, Feststoffe, vorzugsweise Trägermaterialien mit einer Dichte kleiner 1 g/cm^3 in das Granulat einzuarbeiten, wobei es sich bei den Trägern um bei Raumtemperatur feste Stoffe handelt, vorzugsweise um Builder, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate und/oder bei Raumtemperatur feste Oligocarbonsäuren.

[0202] Zur Einstellung einer Dichte kleiner 1 g/cm^3 können vorzugsweise Mikrohohlkugeln, also sehr voluminöse Leichtfüllstoffe, in die Granulate eingearbeitet sein, z.B. in den Kern. Die Mikrohohlkugeln sind z.B. mit Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid gefüllt, die Kugelschalen bestehen z.B. aus Glas (z.B. Borosilicatglas) oder insbesondere aus organischen Materialien, beispielsweise aus einem Thermoplasten (z.B. Styrol-/Acrylat-Polymer, Polyacrylat). Sie können auch mit anderen zweckmäßigen Materialien wie z.B. pflanzlichen Ölen (z.B. Mandelöl, Dichte ca. 0,91-0,92 g/cm^3) gefüllt sein. Die Dichte der Mikrohohlkugeln beträgt vorzugsweise < 1 g/cm^3 , vorzugsweise 0,176-0,9 g/cm^3 oder

0,176-0,8 g/cm³ oder 0,176-0,7 g/cm³ oder 0,176-0,6 g/cm³ oder 0,176-0,5 g/cm³ oder 0,176-0,4 g/cm³. Der mittlere Partikeldurchmesser liegt vorzugsweise im Bereich von 0,4-10 µm. Körnungsobergrenzen betragen vorzugsweise 0,4-250 µm. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt vorzugsweise 0,110-0,156 Wm-1K-1. Der Innendruck beträgt vorzugsweise ca. 0,2 bar. Bei höherer Scherbeanspruchung können die Hohlkugelschalen vorzugsweise bersten. Insbesondere die

Polyacrylat-Mikrohohlkugeln werden vorzugsweise als wässrige Suspension eingearbeitet, z.B. bei der Kernherstellung, z.B. durch Granulation oder Sprühtrocknung, oder bei der Granulate -Herstellung, z.B. durch Agglomeration. Zur Einstellung einer Dichte kleiner 1 g/cm³ kann beispielsweise auch Korkmehl in das Granulat eingearbeitet werden. Aufgrund seiner geringen Dichte von 0,12-0,25 g/cm³ ist es hierfür bestens geeignet.

[0203] Korkmehl wird vorzugsweise durch Zerkleinern und anschließendes Sieben oder Sichten von Kork-Abfällen hergestellt.

[0204] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel (erfindungsgemäß herstellbares Granulat) Inhaltsstoffe zur Reinigung, Pflege, Konditionierung und/oder Nachbehandlung von Textilien.

[0205] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel (erfindungsgemäß herstellbares Granulat) Inhaltsstoffe zur Reinigung und/oder Pflege von Geschirr, Gläsern, Bestecke und dergleichen.

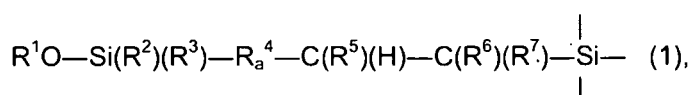
[0206] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Kern des erfindungsgemäß herstellbaren Granulates Inhaltsstoffe zur Pflege, Konditionierung und/oder Nachbehandlung von Textilien, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Avivagemittel, Duftstoffe, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Knitterschutzmittel, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Bleichmittel, Acidifizierungsmittel und/oder UV-Absorber.

[0207] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Kern des erfindungsgemäßen Granulats ein oder mehrere hautpflegende und/oder hautschützende und/oder hautheilende Aktivstoffe.

[0208] In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel dadurch aus, dass die im Kern enthaltenen hautpflegenden und/oder hautschützenden und/oder hautheilenden Aktivstoffe die im Verlauf des Waschprozesses, vorzugsweise im Spülgang, freigesetzt werden, auf die Fasern des textilen Waschgutes zumindest teilweise übergehen und auf diesen auch nach Beendigung des Waschprozesses zumindest teilweise verbleiben, wobei dieses hautpflegenden und/oder hautschützenden und/oder hautheilenden Aktivstoffe beim Kontakt der Haut mit einem entsprechend gewaschenem Textil zumindest teilweise von diesem an die Haut abgegeben werden und dabei der Haut zum Vorteil gereichen können.

[0209] Die erfindungsgemäßen Granulate können Inhaltsstoffe zur Pflege und/oder Nachbehandlung von Textilien beinhalten. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gewichtsanteil des vorzugsweise im Kern enthaltenen Inhaltsstoffes zur Pflege und/oder Nachbehandlung von Textilien, mehr als 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, bezogen auf den Kern.

[0210] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Granulat, vorzugsweise der Kern, retardiert duftgebende und/oder retardiert biozide wirksame Oligomere, Polymere und/oder Copolymere, welche ein Strukturelement gemäß nachstehender Formel (1) wenigstens einmal enthalten



wobei R², R³ unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen oder aromatischen, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest steht, der jeweils Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Halogene oder andere enthalten kann, und wobei R_a⁴ für ein Kohlenstoff-Brückenglied steht, welches ein aliphatischer oder aromatischer, geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest ist, der jeweils Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Halogene oder andere enthalten kann, wobei die Laufzahl a 0 bis 10 beträgt, und wobei R⁵, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest stehen, der jeweils Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Halogene oder andere enthalten kann, und wobei das in der Formel (1) endständige Silicium an seinen verbliebenen drei Valenzen unabhängig voneinander beliebige Reste des Oligomers, Polymers oder Copolymers aufweist, und wobei R¹O entweder einen Rest darstellt, der eine Duftstoff-Alkoxy-Gruppe und/oder Biozid-Alkoxy-Gruppe ist, die abgeleitet ist von dem korrespondierenden Duftstoff- und/oder Biozid-Alkohol R¹OH, oder

R¹O stellt einen Rest dar, der abgeleitet ist von einem enolisierbaren Duftstoff- und/oder Biozid-Ester, Keton oder Aldehyd. Vorzugsweise ist in den erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten oder im sonstigen

Waschmittel mindestens eine auf harte und/oder weiche Substratoberflächen aufziehende, vorzugsweise zumindest eine kationische Ladung tragende Verbindung enthalten. Diese retardiert duftgebenden Oligomere, Polymere und/oder Copolymere vermögen, insbesondere im Zusammenspiel mit auf harten und/oder weichen Substratoberflächen aufziehenden, vorzugsweise zumindest eine kationische Ladung tragenden Verbindungen, eine exzellente und sehr lange währende Duftwirkung auf damit behandelten Substraten zu erzeugen.

[0211] Unter dem Begriff "Duftstoff" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle diejenigen Riechstoffe bzw. Stoffe oder deren Gemische, die vom Menschen als Geruch wahrgenommen werden und beim Menschen ein Geruchsempfinden, vorzugsweise ein angenehmes Geruchsempfinden, auslösen, verstanden. Dementsprechend sind "Duftstoffalkohole" im Rahmen der vorliegenden Erfindung Duftstoffe bzw. Riechstoffe, die über freie Hydroxylgruppen verfügen, unabhängig davon wie das Molekül weiter aufgebaut ist. In Analogie dazu bezeichnen Duftstoff-Ester, -Ketone, -Aldehyde solche Duftstoffe, die entsprechend über freie Ester, Keto- oder Aldehyd-Funktionalitäten verfügen. Das impliziert, daß bestimmte Moleküle, wie z.B. Salicylsäureester im Sinne dieser Erfindung beispielsweise sowohl als Duftstoff-Alkohol als auch als Duftstoff-Ester fungieren können. Entsprechend werden unter Biozid-Alkohol, -Aldehyd, -Ester bzw. -Keton alle Verbindungen verstanden, die die entsprechende Alkohol, Aldehyd-, Ester- bzw. Keto-Funktionalität im eben genannten Sinne besitzen, und die in der Lage sind, Keimwachstum zumindest zu hemmen. Biozide sind solche Verbindungen die Keimwachstum zumindest hemmen bzw. die je nach Einzelfall, ein breites Spektrum an Organismen beispielsweise von Viren, Bakterien, Pilzen, Insekten töten.

[0212] Die Termine Duftstoff-Alkoxy-Gruppe bzw. Biozid-Alkoxy-Gruppe erklären sich aus dem zuvor gesagten, es handelt sich hierbei um die entsprechenden Anionen der betreffenden Duftstoffalkohole bzw. Biozid-Alkohole, die sich durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms ergeben.

[0213] Es wurde bereits beschrieben, dass das erfindungsgemäße Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere hautpflegende und/oder hautschützende und/oder hautheilende Aktivstoffe enthält.

[0214] Hautpflegende Aktivstoffe sind alle solchen Aktivstoffe die der Haut einen sensorischen und/oder kosmetischen Vorteil verleihen. Hautpflegende Aktivstoffe sind bevorzugt ausgewählt aus den nachfolgenden Substanzen:

- a) Wachse wie beispielsweise Carnauba, Spermaceti, Bienenwachs, Lanolin und/oder Derivate derselben und andere.
- b) Hydrophobe Pflanzenextrakte
- c) Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Squalene und/oder Squalane
- d) Höhere Fettsäuren, vorzugsweise solche mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Laurinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Isostearinsäure und/oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren und andere.
- e) Höhere Fettalkohole, vorzugsweise solche mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Laurylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol, Cholesterol und/oder 2-Hexadecanool und andere.
- f) Ester, vorzugsweise solche wie Cetyl octanoate, Lauryllactate, Myristyllactate, Cetyl lactate, Isopropylmyristate, Myristylmyristate, Isopropylpalmitate, Isopropyladipate, Butylstearate, Decyloleate, Cholesterolisostearate, Glycerolmonostearate, Glyceroldistearate, Glyceroltristearate, Alkyl lactate, Alkyl citrate und/oder Alkyl tartrate und andere.
- g) Lipide wie beispielsweise Cholesterol, Ceramide und/oder Saccharoseester und andere.
- h) Vitamine wie beispielsweise die Vitamine A und E, Vitaminalkylester, einschließlich Vitamin C Alkylester und andere.
- i) Sonnenschutzmittel
- j) Phospholipide
- k) Derivate von alpha-Hydroxysäuren
- l) Riechstoffe
- m) Germizide für den kosmetischen Gebrauch, sowohl synthetische wie beispielsweise Salicylsäure und/oder andere als auch natürliche wie beispielsweise Neemöl und/oder andere.
- n) Silikone

[0215] Sowie Mischungen jeglicher vorgenannter Komponenten.

[0216] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Granulate sowohl hautpflegende und/oder hautschützende und/oder hautheilende Aktivstoffe als auch textilweichmachende quartäre Ammoniumverbindungen, vorzugsweise Esterquats. Hautschützende und/oder hautheilende Aktivstoffe sind Aktivstoffe, welche der Haut einen Vorteil verleihen, der über einen bloßen sensorischen und/oder kosmetischen Vorteil hinausgeht.

[0217] Der Begriff der Hautheilung bzw. das Attribut hautheilend im Kontext dieser Erfindung lässt sich am einfachsten über den Zustand der gesunden menschlichen Haut definieren. Gesunde menschliche Haut zeichnet sich dadurch aus, dass sie mittels ihres intakten Säuremantels einen ausreichenden Schutz gegen Mikroorganismen, Keime und Krankheitserreger liefert, dass ihre Pufferkapazität und ihr Alkali-Neutralisationsvermögen ausreichen, um schädliche Einflüsse umgebender Fluide abzuwehren, dass eine weitgehende Freiheit von Rötungen besteht und dass eine Freiheit von

Hautschäden wie Schnitt-, Schürf- und Brandwunden, Reizungen, Entzündungen und Allergien besteht, sowie dass sie weder rissig noch ausgetrocknet ist. Ferner zeichnet sich gesunde Haut dadurch aus, dass sie eine Depotfunktion für Fett, Wasser und Blut und eine wichtige Rolle im Stoffwechsel übernimmt. Ist die Haut nicht in der Lage o. g. Funktionen zu übernehmen oder zeigt sie offensichtliche Schädigungen bzw. geht von der Haut ein Juckreiz aus, so ist sie nicht mehr als gesund einzustufen. Hautheilend im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nun alles das, was der Haut hilft, in ihren ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Dabei ist auch alles das hautheilend, was die Selbstregulierungskräfte der Haut stimuliert, trainiert, unterstützt und fördert, so dass diese in der Lage ist, ihre Funktionen zu erfüllen, dadurch dass sie in den natürlichen Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Weiter versteht man unter dem Begriff der Hautheilung im Kontext dieser Erfindung alle Einflüsse, die dazu führen, dass offensichtliche Hautkrankheiten wie beispielsweise Ekzeme, Ausschläge, Rötungen, Juckreiz, Schwellungen, Bläschenbildung, Nässen, Krusten in unterschiedlichsten Ausprägungen zumindest gelindert werden, wenn nicht gar geheilt.

[0218] Unter dem Begriff des Hautschutzes wiederum versteht man alles das, was zur Aufrechterhaltung der gewöhnlichen Leistung der Haut hinsichtlich ihrer Funktionen unter spezifischen Belastungssituationen erforderlich ist und über ihre eigenen Schutzmechanismen hinausgeht. Damit unterscheidet sich auch dieser Begriff deutlich von der Hautpflege, denn die Hautpflege erzielt nur einen kosmetischen Nutzen hinsichtlich sensorischer Bedürfnisse z.B. der Weichheit oder des Glanzes unter normalen Bedingungen. Der Hautschutz aber unterstützt die Haut mit zusätzlichen Mitteln, die der Haut beispielsweise auch unter widrigen Bedingungen helfen, ihre vielfältigen Funktionen zu erfüllen. Solche widrige Bedingungen können z. B. Reibung, Kälte, Hitze, UV-Strahlung, aggressive Umgebungsfluide, Kontakt mit hautreizenden Materialien sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist wenigstens einer der in den erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten enthaltenen hautheilenden und/oder hautschützenden Aktivstoffe antiseptisch wirksam oder enthält zumindest einen antiseptisch wirksamen Stoff, wobei es sich bei dem antiseptisch wirksamen Stoff vorzugsweise um ein Öl, insbesondere etherisches Öl handelt.

[0219] Im Kontext dieser Erfindung ist unter dem Attribut der antiseptischen Wirksamkeit eine Wirkung gemeint, die den Selbstregulierungskräften menschlicher Haut dienlich ist. Diese Wirksamkeit ist in ihrer Ausprägung nicht mit der von klassischen keimtötenden bzw. germiziden Mitteln wie z.B. Phenolen, Halogenen, Alkoholen mit denen man z. B. Haut u. Schleimhäute Wunden oder auch medizinische Instrumente behandelt, um Asepsis (Keimfreiheit) zu erzielen, zu vergleichen.

[0220] Die klassische Antiseptik umfasst antimikrobielle Maßnahmen am Ausgangsort bzw. an der Eintrittspforte einer möglichen Infektion bzw. am Infektionsherd auf der Körperoberfläche.

[0221] Eine solche starke Wirksamkeit ist jedoch im Kontext der Erfindung nicht angestrebt, da sie zwar zweifellos zur Beseitigung schädlicher Keime o.ä. führen würde, dabei aber auch die natürliche Hautflora des Menschen beeinträchtigen würde.

[0222] Die besondere Vorteilhaftigkeit der antiseptisch wirkenden Aktivstoffe, die erfindungsgemäß einsetzbar sind, ergibt sich durch ein synergistisches Zusammenwirken dieser Substanzen mit den allgemeinen Funktionsmechanismen menschlicher Haut, da diese mild antiseptisch wirkenden Substanzen z. B. Keime, darunter schädliche Keime reduzieren, aber nicht vollkommen, also bis zur Keimfreiheit, vernichten. Es verbleiben auf der Haut also genug Keime, die ausreichen, um die Selbstregulierungskräfte menschlicher Haut zu trainieren und dadurch zu stärken. Durch das Zusammenwirken der Selbstregulierungskräfte der Haut mit dem antiseptischen Vermögen der im Mittel enthaltenen Aktivstoffe werden die allgemeinen Funktionsmechanismen der Haut unterstützt. Dies ist gerade im Hinblick auf bereits irritierte und/oder anderweitig geschädigte Haut von großem Vorteil. Bei bereits irritierter und/oder sensibilisierter und/oder sonst wie geschädigter oder aber auch besonders empfindlicher Haut sind die Selbstregulierungskräfte der Haut teilweise nicht mehr in der Lage, wenn auch nur vorübergehend, die Hautgesundheit aus eigener Kraft sicherzustellen. Im synergistischen Zusammenwirken mit den erfindungsgemäßen Mitteln und deren erfindungsgemäßer Verwendung werden diese Selbstregulierungskräfte unterstützt, trainiert und gestärkt. Auf diese Weise unterstützt das erfindungsgemäße Waschmittel bzw. die mit diesem behandelte Wäsche die natürliche Hautflora des Menschen.

[0223] Um die natürliche Hautflora des Menschen nicht zu beeinträchtigen, ist es vorteilhaft, solche Stoffe (weitestgehend) auszuschließen, die zwar stark desinfizierend bzw. antiseptisch wirksam sind, wie z. B. Glutaraldehyd, aber gleichzeitig ein hohes Allergisierungspotential bergen und haut- sowie schleimhautreizend sind.

[0224] Unerwarteterweise sind, optional beschichtete, Granulate einer solchen Ausführungsform besonders dann ihrem Zweck dienlich, wenn der antiseptisch wirksame Stoff ein Öl vorzugsweise ein etherisches Öl ist.

[0225] Bei diesem antiseptisch wirksamen Öl handelt es sich vorzugsweise um etherisches Öl, das insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe der Angelica fine - Angelica archangelica, Anis - Pimpinella Anisum, Benzoe siam - Styrax tokinensis, Cabreuva - Myrocarpus fastigiatus, Cajeput - Melaleuca leucadendron, Cistrose - Cistrus ladaniferus, Copaiba-Balsam - Copaifera reticulata, Costuswurzel - Saussurea discolor, Edeltannennadel - Abies alba, Elemi - Canarium luzonicum, Fenchel - Foeniculum dulce Fichtennadel - Picea abies, Geranium - Pelargonium graveolens, Ho-Blätter - Cinnamomum camphora, Immortelle (Strohblume) Helichrysum ang., Ingwer extra - Zingiber off., Johanniskraut - Hypericum perforatum, Jojoba, Kamille deutsch - Matricaria recutita, Kamille blau fine - Matricaria chamomilla, Kamille röm. - Anthemis nobilis, Kamille wild- Ormensis multicaulis, Karotte - Daucus carota, Latschenkiefer - Pinus mugho,

Lavandin - *Lavendula hybrida*, Litsea Cubeba - (May Chang), Manuka - *Leptospermum scoparium*, Melisse - *Melissa officinalis*, Meerkiefer - *Pinus pinaster*" Myrrhe - *Commiphora molmol*, Myrthe - *Myrtus communis*, Neem - *Azadirachta*, Niaouli - (MQV) *Melaleuca quin. viridiflora*, Palmarosa - *Cymbopogon martini*, Patchouli - *Pogostemon patschuli*, Perubalsam - *Myroxylon balsamum var. pereirae*, Ravensara aromatica, Rosenholz - *Aniba rosae odora*, Salbei - *Salvia officinalis* Schachtelhalm - *Equisetaceae*, Schafgarbe extra - *Achillea millefolia*, Spitzwegerich - *Plantago lanceolata*, Styrax - *Liquidambar orientalis*, Tagetes (Ringelblume) *Tagetes patula*, Teebaum - *Melaleuca alternifolia*, Tolubalsam - *Myroxylon Balsamum L.*, Virginia-Zeder - *Juniperus virginiana*, Weihrauch (Olibanum) - *Boswellia carteri*, Weißtanne - *Abies alba*.

[0226] Ein weiterer Vorteil der zuvor bezeichneten etherischen Öle liegt in deren besonderer Multifunktionalität, die sich neben der beschriebenen mild antiseptischen Wirksamkeit aus einer Vielzahl weiterer wünschenswerter organoleptischer Eigenschaften ergeben, die gerade diesen Ölen zuzurechnen sind. Dabei wird diesen Ölen in den meisten Fällen eine schleimlösende Wirkung zugemessen, da sie auf die Schleimhäute der Atmungsorgane einen milden, positiven Reiz ausüben. Ferner kann sich ein wünschenswertes Wärmegefühl einstellen. Desodorierende, schmerzlindernde, durchblutungsfördernde, beruhigende Wirkungen konnten im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Einsatz dieser bezeichneten Ölen beobachtet und als besonders vorteilhaft erkannt werden. Dabei werden die organoleptischen Eigenschaften dieser Öle in der Regel nicht von den Hauptkomponenten, sondern von den Neben- od. Spurenbestandteilen geprägt, die oftmals in die Hunderte gehen können und mitunter synergistisch zusammenwirken. Ein anderer Vorteil im Zusammenhang mit den genannten Ölen ist der von ihnen ausgehende, harmonisierende Wohlgeruch und Duft, der in vielen Fällen bei Menschen zu positiven Gefühlen führt.

[0227] Auf diese Weise unterstützt beispielsweise ein entsprechendes Waschmittel bzw. die mit diesem gewaschene Wäsche nicht nur die natürliche Hautflora des Menschen, sondern verhilft dem menschlichen Organismus zu zusätzlichen Vorteilen eben beschriebener Art.

[0228] Vor diesem Hintergrund ist besonders das Teebaumöl von großer Vorteilhaftigkeit für den Erfindungsgegenstand. Neben seiner beachtlichen keimtötenden, antiseptischen, fungiziden, antiviralen, wundheilenden, entzündungshemmenden, vernarbungsfördernden Wirkung weist es eine hervorragende Hautverträglichkeit auf und bietet ein breitgefächertes weiteres Anwendungsspektrum beispielsweise hinsichtlich der unterstützenden Behandlung von Erkältungskrankheiten oder von Krankheiten des rheumatischen Formenkreises, Gicht, Muskelschmerzen.

[0229] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem in den erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten enthaltenen hautschützenden Aktivstoffe um ein hautschützendes Öl. Bei dem hautschützenden Stoff handelt es sich vorteilhafterweise um ein hautschützendes Öl, z. B. auch um ein Trägeröl, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Algenöl *Oleum Phaeophyceae*, Aloe-Vera Öl *Aloe vera brasiliana*, Aprikosenkernöl *Prunus armeniaca*, Arnikaöl *Arnica montana*, Avocadoöl *Persea americana*, Borretschöl *Borago officinalis*, Calendulaöl *Calendula officinalis*, Camelliaöl *Camellia oleifera*, Distelöl *Carthamus tinctorius*, Erdnuß-öl *Arachis hypogaea*, Hanföl *Cannabis sativa*, Haselnußöl *Corylus avellana*/, Johanniskrautöl *Hypericum perforatum*, Jojobaöl *Simmondsia chinensis*, Karottenöl *Daucus carota*, Kokosöl *Cocos nucifera*, Kürbiskernöl *Curcubita pepo*, Kukuinußöl *Aleurites moluccana*, Macadamianuöl *Macadamia ternifolia*, Mandelöl *Prunus dulcis*, Olivenöl *Olea europaea*, Pfirsichkernöl *Prunus persica*, Rapsöl *Brassica oleifera*, Rizinusöl *Ricinus communis*, Schwarzkümmelöl *Nigella sativa*, Sesamöl *Sesamium indicum*, Sonnenblumenöl *Helianthus annuus*, Traubenkernöl *Vitis vinifera*, Walnußöl *Juglans regia*, Weizenkeimöl *Triticum sativum*, wobei von diesen insbesondere das Borretschöl, das Hanföl und das Mandelöl vorteilhaft sind.

[0230] Alle die gerade aufgeführten Öle sind natürliche Emollientien, d.h. Mittel, die Körpergewebe weicher und geschmeidiger machen und die Rauigkeit der Haut vermindern. Diese Öle wirken also zum einen hautpflegend. Zum anderen weisen gerade diese Öle weitere spezifische Wirkungen auf, die ein synergistisches Zusammenwirken mit der Haut und deren Selbstregulierungskräften nach sich ziehen und einen Schutz auch unter widrigen Bedingungen ermöglichen. Ein besonders bevorzugtes Öl im Sinne dieser Erfindung ist z.B. das Hanföl. Hanföl, das einen hohen Anteil essentieller Fettsäuren aufweist, und außerdem bis zu 6 Gew. % der wertvollen γ -Linolensäure (GLA) beinhaltet, wirkt zusätzlich entzündungshemmend, leicht schmerzstillend, heilend, pflegend, Hautstrukturverbessernd, Alterserscheinungen vorbeugend. Es verbessert Erneuerungsprozesse im Gewebe und übt eine hohe regenerierende Wirkung auf verletztes Gewebe aus. Zudem kann es die Pflege-Eigenschaften oder andere Eigenschaften anderer Öle insbesondere aller hier explizit genannten Öle erhöhen. Da essentielle Fettsäuren maßgeblich an der Aufrechterhaltung der Barrierefunktion der Haut beteiligt sind, weil sie helfen, den transepidermalen Wasserverlust über die Haut zu regulieren und zu normalisieren, kann dem Hanföl im Sinne dieser Erfindung als Folge seines hohen GLA-Gehaltes eine besondere Rolle zukommen, da bei gestörtem transepidermalen Wasserverlust eine örtliche Behandlung mit GLA zur stärksten Reduktion des transepidermalen Wasserverlusts führt. Ferner zeigt Hanföl weitere positive Wirkungen auf den menschlichen Organismus hinsichtlich Arteriosklerose, rheumatoider Arthritis, diabetischer Neuropathie bis hin zu Herzbeschwerden.

[0231] Ein ebenso bevorzugtes Öl im Sinne dieser Erfindung ist das Borretschöl.

[0232] Es hat infolge seines hohen GLA-Gehaltes (bis zu 25 Gew.-%) dem Hanföl vergleichbare Eigenschaften und Vorteile.

[0233] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel hautheilende Aktivstoffe, die einen Mindestgehalt von 0,1 Gew.-% an GLA aufweisen, bevorzugt von 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 Gew.-%, bezogen auf den jeweiligen Aktivstoff. Hierzu zählen beispielsweise auch Schwarzkümmelöl, Echiumöl, Trichodesmaöl, Nachtkerzenöl sowie das Kernöl der schwarzen Johannisbeere.

[0234] Ein ebenfalls bevorzugtes Öl ist Mandelöl. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es die Wirkung anderer Öle verstärken kann, weshalb es vorteilhafterweise in Kombination mit anderen Ölen eingesetzt wird.

[0235] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es vorteilhaft, verschiedene Öle in den Granulaten zu kombinieren, d.h. also die antiseptisch wirksamen mit den hautschützenden zu kombinieren oder aber auch die antiseptisch wirksamen und die hautschützenden untereinander zu kombinieren.

[0236] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, in ganz besonderer Weise bevorzugt mindestens 15 Gew.-% eines oder mehrerer hautschützender und/oder hautheilender Aktivstoffe bzw. Öle bzw. etherischen Öle, wobei es noch vorteilhafter ist, wenn sogar mindestens 20 Gew.-%, insbesondere sogar mehr als 25 Gew.-%, am besten sogar mehr als 30 Gew.-% eines oder mehrerer hautschützender und/oder hautheilender Aktivstoffe bzw. Öle bzw. etherischen Öle enthalten sind, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel (d.h. erfindungsgemäß herstellbares Granulat).

[0237] In einer bevorzugten Ausführungsform ist in den erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten zusätzlich Harnstoff und/oder Milchsäure und/oder Zitronensäure und/oder deren Salze enthalten.

[0238] Harnstoff fördert die Hautgesundheit, da er antimikrobiell, wasserbindend, Juckreiz stillend, Hautschuppen lösend, hautglättend wirken kann sowie übermäßiges Zellwachstum hemmen kann. Ferner kann er der Haut als Feuchthaltefaktor dienen, d.h. er kann der Haut helfen, Feuchtigkeit zu speichern.

[0239] Milchsäure und/oder Citronensäure und/oder deren Salze dienen u.a. dazu, den natürlichen Säureschutzmantel bzw. Hydrolipidfilm der Haut zu unterstützen bzw. zu erneuern. Der Hydrolipidfilm der Haut wird durch alkalische Einflüsse angegriffen oder zerstört, woraus ein Verlust der Barrierefunktion der Haut resultiert, so dass Mikroorganismen oder Schadstoffe leichter in die Haut eindringen können. Durch die vorzugsweise enthaltene Milch- und/oder Citronensäure in den erfindungsgemäßen Mitteln lässt sich z.B. Restalkali aus der Kleidung entfernen und der pH-Wert der Textilien auf einen pH-Bereich um 5 einstellen. Dabei wirkt die zusätzliche Milchsäure, die ohnehin Bestandteil der Oberhaut ist, zusätzlich stabilisierend auf den sauren pH-Wert der Haut (pH ca. 5,2) und dient als Feuchthaltefaktor, da sie die Wasserbindungsfähigkeit der Haut verbessern kann. Ferner wirkt die Milchsäure hautglättend und unterstützt die Ablösung von Hautschuppen.

[0240] Neben den genannten besonderen Feuchthaltefaktoren können die erfindungsgemäßen Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform weitere Feuchthaltefaktoren beinhalten, beispielsweise solche, die ausgewählt sind aus folgender Gruppe: Aminosäuren, Chitosan oder Chitosansalze/-derivate, Ethylenglycol, Glucosamin, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Harnsäure, Honig und gehärteter Honig, Kreatinin, Spaltprodukte des Kollagens, Lactitol, Polyole und Polyolderivate (beispielsweise Butylenglycol, Erythrit, Propylenglycol, 1,2,6-Hexantriol, Polyethylenglycole wie PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, PEG-16, PEG-18, PEG-20), Pyrrolidoncarbonsäure Zucker und Zuckerderivate (beispielsweise Fructose, Glucose, Maltose, Maltitol, Mannit, Inosit, Sorbit, Sorbitylsilandiol, -Suerose, Trehalose, Xylose, Xylit, Glucuronsäure und deren Salze), ethoxyliertes Sorbit (Sorbeth-6, Sorbeth-20, Sorbeth-30, Sorbeth-40), gehärtete Stärkehydrolysate sowie Mischungen aus gehärtetem Weizenprotein und PEG-20-Acetatcopolymer, insbesondere Panthenol.

[0241] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die vorzugsweise in den erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten enthaltenen hautschützenden und/oder hautheilenden und/oder hautpflegenden Aktivstoffe reversibel an einem polymeren Träger, vorzugsweise an einem Kieselsäureester, fixiert, so dass eine verzögerte Abgabe der hautschützenden und/oder hautheilenden Aktivstoffe möglich ist.

[0242] Die hautheilenden und/oder hautschützenden und/oder hautpflegenden Aktivstoffe sind dabei also z. B. über Adsorptionskräfte reversibel an einem polymeren Träger fixiert, gegebenenfalls unter Mitwirkung von oberflächenaktiven Stoffe, so dass eine verzögerte Abgabe der heilenden Aktivstoffe ermöglicht wird. Dies ist besonders vorteilhaft, da auf diese Weise eine noch länger andauernde Wirkung erreicht werden kann, die vor allem für Verbraucher mit besonders irritierter Haut von Nutzen ist. Dadurch, dass die heilenden und/oder schützenden und/oder pflegenden Substanzen kontinuierlich über einen längeren Zeitraum z. B. in relativ niedriger Dosierung an die Haut abgegeben werden, wird es möglich, auf ganz behutsame Weise in das besonders empfindliche Gleichgewicht der Selbstregulierungskräfte stark irritierter Haut unterstützend einzugreifen. Die Wirkung der Aktivsubstanzen ist dabei so mild, dass sie trotz ihrer Wirksamkeit die bereits stark irritierte Haut in keiner Weise überfordert.

[0243] Besonders bevorzugte polymere Träger gehören zur Klasse der Kieselsäureester. Es können aber auch alle erdenklichen anderen Träger sein, mit den einzigen Maßgaben, dass sie verzögerte Wirkstofffreigabe ermöglichen und dabei als solche keine negativen oder irritierenden Einfluss auf die Haut haben, sofern man sie im Sinne dieser Erfindung einsetzt.

[0244] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Kernmaterial des erfindungsgemäß her-

stellbaren, optional beschichteten, Granulaten einen oder mehrer Inhaltsstoffe gewählt aus

- (n) Turmpulvern (Sprühtrocknungsprodukte), beinhaltend z.B. Mischungen thermisch stabiler Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln
- (o) Carbonaten, wie vorzugsweise Soda,
- (p) Hydrogencarbonaten, insbesondere Alkali- und/oder Erdalkali-Hydrogencarbonate
- (q) Sulfaten, insbesondere Alkali- und/oder Erdalkali-Sulfate
- (r) Anionensid-Compounds (umfassend z.B. Fettalkoholsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkylethersulfate, Alkylsulfate, α -Olefinsulfonate und/oder Estersulfonate wie insbesondere Methylestersulfonate, und/oder deren Mischungen),
- (s) Bleichaktivatoren, wie insbesondere N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin,
- (t) Citrate, vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkali-Citrate, insbesondere Na-, K und/oder Mg-Citrate

[0245] Gerüststoff(compounds), wie vorzugsweise Zeolith(compounds) und/oder Polycarboxylat-(compounds)

[0246] Die Verwendung von erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten enthaltend mindestens einen hautschützenden und/oder hautheilenden Aktivstoff zur Herstellung eines medizinisch wirksamen Waschmittels zur Ausrüstung von Textilien zur unterstützenden Behandlung irritierter und/oder sensibilisierter und/oder kranker menschlicher Haut sowie zur prophylaktischen Behandlung gesunder Haut stellt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

[0247] Die Verwendung mindestens eines hautschützenden und/oder hautheilenden Aktivstoffes zur Herstellung eines medizinisch wirksamen Additives in Form von erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten für Waschmittel zur Ausrüstung von Textilien zur unterstützenden Behandlung irritierter und/oder sensibilisierter und/oder kranker menschlicher Haut sowie zur prophylaktischen Behandlung gesunder Haut stellt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

[0248] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Waschmittels, welches, optional beschichtete, Granulate aufweist, in einem Wäschewaschverfahren bzw. einem maschinellen Waschprozess.

[0249] Ein solcher Waschprozess zeichnet sich nach einer bevorzugten Ausführungsform dadurch aus, dass diese während des Waschprozesses im Verlaufe von Abpumpvorgängen im wesentlichen nicht aus der Waschmaschine entfernt werden und sich während des Waschprozesses vorzugsweise im Verlaufe von Abpumpvorgängen auf dem Waschgut niederschlagen.

[0250] So konnte vorteilhafterweise bei der Verwendung eines erfindungsgemäßen Waschmittels mit bestimmten schwimmfähigen, erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulaten in einem gewöhnlichen maschinellen Wäschewaschverfahren beobachtet werden, dass die erfindungsgemäßen Mittel, wenn man das Waschprogramm nach dem Hauptwaschgang, und unmittelbar vor dem Spülgang unterbricht und das Waschgut in der Wäschetrommel visuell inspiziert, sich auf dem Waschgut gut sichtbar niedergeschlagen haben. Zu einem solchen Beobachtungszeitpunkt ist die infolge des Reinigungsvorganges verschmutzte Waschflotte aus der Maschine weitestgehend abgepumpt und das Waschgut liegt tropfnass in der Waschtrommel bzw. Washkammer. Obwohl die bestimmten erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulate theoretisch mit der Waschflotte abpumpbar sind, da sie beispielsweise von der Größe her durch die vielen kleinen Öffnungen einer Waschtrommel passen, verbleiben die bestimmten erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten Granulate bei der erfindungsgemäßen Verwendung nach dieser bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen in der Waschtrommel, vorzugsweise als Niederschlag auf dem Waschgut. Es konnte weiter beobachtet werden, dass, wenn man nach dieser optischen Begutachtung des Waschgutes, die Waschmaschine wieder schließt, und mit dem Spülgang fortfährt, die bestimmten erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulate nach Beendigung des Spülganges und vor Beginn des Schleuderganges sich in der Spülflotte aufgelöst haben. Wenn man unmittelbar nach Beendigung des Spülganges und vor dem Start des Schleuderganges die Waschmaschine öffnet und das tropfnasse Waschgut optisch begutachtet, sind bei dieser bestimmten Ausführungsform keine dieser erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulate mehr auf dem Waschgut zu erkennen.

[0251] Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren in einer handelsüblichen Waschmaschine, worin man ein erfindungsgemäßes Waschmittel, welches, optional beschichtete, Granulate enthält, in die Waschmaschine einbringt und es dort mit Wasser und dem Waschgut in Kontakt bringt, vorzugsweise dadurch, dass man das Waschmittel in die Einspülkammer der handelsüblichen Waschmaschine einbringt und mit Wasser in die Washkammer bzw. Waschtrommel einspült, und ein übliches Waschprogramm ablaufen lässt, wobei vorzugsweise die Beschichtung, sofern vorhanden, enthaltener beschichteten Granulate während des Einspülens des Waschmittels sowie während des Vorwaschganges und während der frühen Stadien des Hauptwaschganges ihre Integrität ganz oder teilweise behält, vorteilhafterweise in den späten Stadien des Hauptwaschganges und/oder im Spülgang dagegen ihre Integrität verliert.

[0252] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die im Waschmittel enthaltenen erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulate während des Waschprozesses im wesentlichen nicht im Zuge von

Abpumpvorgängen aus der Waschmaschine entfernt, sondern schlagen sich vorzugsweise in den späten Stadien des Waschprozesses, insbesondere im Verlauf von Abpumpvorgängen auf der Wäsche nieder.

[0253] Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die (als Verfahrensendprodukt) aufgebauten, optional beschichteten, Granulate im wesentlichen einen mittleren Formfaktor von wenigstens 0,79, vorzugsweise von wenigstens 0,81, vorteilhafterweise von wenigstens 0,83, in weiter vorteilhafter Weise von wenigstens 0,85, insbesondere von wenigstens 0,87 auf. "Im wesentlichen" bedeutet hier insbesondere, dass wenigstens 80%, vorzugsweise wenigstens 90% und in noch vorteilhafter Weise wenigstens 95% der aufgebauten Granulate den eben genannten Formfaktor aufweisen. Bei den aufgebauten Granulaten handelt es sich vorzugsweise um die Gesamtheit aus Gutkorn, Überkorn und Unterkorn (Feinanteile), was belegt, dass Über- und Unterkornanteil (Feinanteile) vorzugsweise zu vernachlässigbar sind.

[0254] Der Formfaktor (shape factor) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durch moderne Partikelmeßtechniken mit digitaler Bildverarbeitung präzise bestimmbar. Bei einer typischen Partikelformanalyse, wie sie beispielsweise mit dem Camsizer®-System von Retsch Technology oder auch mit dem KeSizer® der Firma Kemira durchführbar ist, beruht darauf, dass die Partikel bzw. das Schüttgut mit einer Lichtquelle bestrahlt werden und die Partikel als Projektionsflächen erfasst, digitalisiert und computertechnisch verarbeitet werden. Die Bestimmung der Oberflächenkrümmung erfolgt durch ein optisches Messverfahren, bei dem der "Schattenwurf" der zu untersuchenden Teile bestimmt wird und in einen entsprechenden Formfaktor umgerechnet wird. Das zugrunde liegende Prinzip zur Bestimmung des Formfaktors wurde beispielsweise von Gordon Rittenhouse in "A visual method of estimating two-dimensional sphericity" im Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, Seiten 79-81 beschrieben.

[0255] Die Messgrenzen dieses optischen Analyseverfahrens betragen 15 µm bzw. 90 mm. Die Zahlenwerte für d_{50} und d_{90} sind ebenfalls über das vorgenannte Messverfahren erhältlich.

[0256] Dabei kann das erfindungsgemäße Granulat vorzugsweise alle für einen Wasch- und/oder Reinigungsprozeß erforderlichen bzw. gemeinhin üblichen Bestandteile enthalten, so dass ein solches Granulat bereits für sich gesehen ein eigenständiges, vollwertiges und funktionsfähiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel darstellt. Ein erfindungsgemäß aufgebautes Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulat ist also vorzugsweise ein vollwertiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel.

[0257] Ebenso bevorzugt ist es aber auch, wenn das erfindungsgemäße Granulat nur einen bestimmten oder mehrere bestimmte Wasch- und/oder Reinigungsmittelbestandteile enthält. Ein solches erfindungsgemäß aufgebautes Granulat wäre dann kein eigenständiges, vollwertiges und funktionsfähiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel, sondern vielmehr eine Wasch- und/oder Reinigungsmittelkomponente. Ein solches Granulat wäre dann mit den weiteren, üblichen Komponenten, welche zur Bildung eines vollwertigen Wasch- und/oder Reinigungsmittels notwendig sind, zu vermengen. Bevorzugt ist es in einem solchen Fall, wenn mindestens 2 oder mehrere erfindungsgemäß aufgebaute Granulate zu einem Wasch- und/oder Reinigungsmittel abgemischt werden und das resultierende vollwertige Wasch und/oder Reinigungsmittel nur aus diesen erfindungsgemäß aufgebauten Granulaten besteht, wobei die verschiedenen Granulate vorzugsweise unterschiedliche Farben aufweisen.

[0258] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter dem Begriff der erfindungsgemäß herstellbaren, optional beschichteten, Granulate auch Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate, d.h. sowohl vollwertige Wasch- und/oder Reinigungsmittel zu verstehen als auch Wasch- und/oder Reinigungsmittelkomponenten.

[0259] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung liegt in der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Überführung pulverförmiger und/oder feinkörniger Mehrkomponentengemische aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel, z.B. handelsübliche Wasch- und/oder Reinigungsmittel, in mit einer (optionalen) Beschichtung versehene Granulate.

[0260] Auf diese Weise gelingt die Veredelung herkömmlicher Waschmittel zu qualitativ hochwertigen Darreichungsformen mit steuerbarer Aktivstofffreisetzung, Retard-Effekt und optisch einzigartiger Qualität.

[0261] Zwar ist weder das erfindungsgemäße Verfahren noch das erfindungsgemäße Mittel grundsätzlich auf den Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel beschränkt, jedoch stellen solche Mittel und/oder Verfahren besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar. Daher wird im folgenden näher auf mögliche Inhaltsstoffe erfindungsgemäß herzustellender Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate, also beschichtete Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate (Granulate), eingegangen.

[0262] Die in den erfindungsgemäß herzustellenden Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten (Granulate) enthaltenen Bestandteile sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Tenside, Duftstoffe, Farbstoffe, Gerüststoffe, Stoffe zur Einstellung des pH-Wertes, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, schmutzabweisende Substanzen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, üblichen Inhaltsstoffe und/oder Mischungen davon. Weiterhin können auch alle weiteren, hier nicht explizit genannten, jedoch dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe in den üblichen Mengen Bestandteile der erfindungsgemäß herzustellenden Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate (Granulate) sein.

[0263] Nachfolgend werden einige erfindungsgemäß besonders geeignete Wasch- und/oder Reinigungsmittelbestandteile im einzelnen näher erläutert. Diese Bestandteile können in den Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten

(Granulate) selbst enthalten sein und/oder in entsprechenden Beimengungen, die man den Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten (Granulate) gegebenenfalls noch hinzufügen kann, sofern das erforderlich ist, um ein vollwertiges Wasch- und/oder Reinigungsmittel zu erhalten. Alle nachfolgend aufgeführten Bestandteile sind rein optional, können aber vorzugsweise enthalten sein.

[0264] Als Tenside können zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate (Granulate) Anion-, Kation-, Ampho- und/oder Niotenside verwendet werden.

[0265] Es können beispielsweise anionische Tenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt werden. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet. Auch geeignet sind Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%. Insbesondere sind α -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 α -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

[0266] Weitere geeignete Anionenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0267] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen 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.

[0268] 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.

[0269] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0270] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0271] Die anionischen Tenside können in den erfindungsgemäß herzustellenden Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten sein.

[0272] Es können auch alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester verwendet werden. Als Niotenside sind C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt. Insbesondere C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können als Tenside eingesetzt werden.

[0273] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft zur erfindungsgemäßen Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten (Granulate) eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

[0274] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können zur erfindungsgemäßen Herstellung

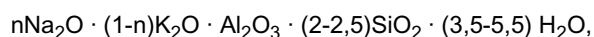
der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten (Granulate) geeignet sein.

[0275] Als weitere Tenside kommen zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate (Granulate) so genannte 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 so genannten "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. Gemini-Tenside zur erfindungsgemäßen Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten (Granulate) sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether 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 in maschinellen Wasch- und/oder Reinigungsverfahren eignen. Die erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate (Granulate) können als Gerüststoff bzw. Builder alle üblicherweise in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln, eingesetzten Gerüststoffe enthalten, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, Soda, organische Cobuilder und auch die Phosphate. Zur Vermeidung von partikulären Rückständen auf Textilien, ist es besonders vorteilhaft Builder zu verwenden die vollständig wasserlöslich sind, wie Soda oder dergleichen.

[0276] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0277] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6. Insbesondere bevorzugt sind amorphe Silikate.

[0278] Ein verwendbarer feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A. (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und der Formel:



entspricht.

[0279] Geeignete Zeolithe weisen vorzugsweise 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.

[0280] Der Gehalt der erfindungsgemäß herstellbaren Granulate an Zeolith beträgt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bis zu 60 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 40 Gew.-% und in weiter vorteilhafter Weise bis zu 30 Gew.-%, wobei es noch vorteilhafter sein kann, wenn maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise maximal 12 Gew.-%, insbesondere maximal 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, beispielsweise 1 bis 8 Gew.-% oder 0 bis 5 Gew.-% enthalten sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate frei von Zeolith.

[0281] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Granulate nicht nur zeolith- sondern auch phosphatarm. So beträgt der Phosphatgehalt vorteilhafterweise maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise maximal 12 Gew.-%, insbesondere maximal 10 Gew.-%, beispielsweise 1 bis 8 Gew.-% oder 0 bis 5 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt sind Granulate, welche sowohl frei von Zeolith als auch von Phosphat sind.

[0282] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate enthalten sein. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben

[0283] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säure-

funktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0284] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0285] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0286] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0287] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0288] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0289] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0290] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0291] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0292] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0293] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch so genannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0294] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0295] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamin-disuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate.

[0296] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren

Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0297] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Wasch- und/oder Reinigungsmittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zur Herstellung der Granulate zu verwenden.

[0298] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0299] Weitere geeignete Buildersubstanzen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide. Weitere zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0300] Zur Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, insbesondere Waschmitteln, können die erfindungsgemäß herstellbaren Granulate auch saure Salze oder leicht alkalische Salze aufweisen. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder organische Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Citronensäure.

[0301] Die erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate können auch Bleichmittel aufweisen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperboratetetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0302] Es können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel zur Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate (erfindungsgemäß herstellbare, optional beschichtete, Granulaten) eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

[0303] Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimido-peroxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazela-insäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N, N-Tere-phthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate eingesetzt werden.

[0304] Als Bleichmittel in den erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0305] Der Gehalt an Bleichmitteln kann vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1 bis 20 Gew.-% betragen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulates.

[0306] Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren enthalten sein.

[0307] Als Bleichaktivatoren zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, einge-

setzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (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 und 2,5-Di-acetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0308] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate auch sogenannte Bleichkatalysatoren verwendet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0309] Als Bleichaktivatoren können zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate auch Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam verwendet werden. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate eingesetzt.

[0310] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, das den Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulaten übliche Schauminhibitoren zugesetzt sind. 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 Bistearylethyldiamid.

[0311] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die erfindungsgemäßen, optional beschichteten, Granulate frei von Enzymen, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sie weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 20 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise weniger als 15 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise weniger als 10 Gew.-%, in wiederum weiter vorteilhafter Weise weniger als 5 Gew.-% an Enzymen enthalten, bezogen auf das gesamte, optional beschichtete, Granulat. Insbesondere sind sie aber gänzlich enzymfrei, enthalten also 0 Gew.-% Enzym bezogen auf das gesamte, optional beschichtete, Granulat.

[0312] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die, optional beschichteten, Granulate bleichfrei.

[0313] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Kern und/oder die Schale und/oder die (optionale) Beschichtung des erfindungsgemäßen, optional beschichteten, Granulates frei von Enzymen, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass jeweils der Kern und/oder die Schale und/oder die Beschichtung weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 20 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise weniger als 15 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise weniger als 10 Gew.-%, in wiederum weiter vorteilhafter Weise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-% an Enzymen enthalten, bezogen auf die jeweilige Phase des, optional beschichteten, Granulates. Sehr bevorzugt ist es aber, wenn sowohl der Kern als auch die Schale und ebenso die Beschichtung frei von Enzymen im eben genannten Sinne sind, insbesondere enthalten sie jeweils 0 Gew.-% Enzym bezogen auf das gesamte, optional beschichtete, Granulat.

[0314] Am meisten bevorzugt ist es aber, wenn zumindest die Schale des erfindungsgemäßen, optional beschichteten, Granulates frei von Enzymen ist, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass die Schale weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 20 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise weniger als 15 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise weniger als 10 Gew.-%, in wiederum weiter vorteilhafter Weise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-% an Enzymen enthält, bezogen auf das gesamte, optional beschichtete, Granulat.

[0315] Wenn jedoch Enzyme enthalten sein sollten, was einer anderen bevorzugten Ausführungsform entspricht, so kommen als Enzyme zur erfindungsgemäßen Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Verschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei.

[0316] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das, optional beschichtete, Granulat enzymhaltig, wobei nach einer hierbei bevorzugten Ausführungsform vorteilhafterweise 2 Phasen des erfindungsgemäßen, optional beschichteten, Granulates, nämlich vorzugsweise Schale und (optionale) Beschichtung, völlig frei von Enzymen sind, wohingegen vorteilhafterweise die dritte Phase, vorzugsweise der Kern, Enzym enthält, insbesondere in Mengen größer 1 Gew.-%, aber weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 70 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 60 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise weniger als 50 Gew.-%, in noch weiter vorteilhafter Weise weniger als 40 Gew.-%, in wiederum weiter vorteilhafter Weise weniger als 30 Gew.-%, in vorteilhafterer Weise weniger als 20 Gew.-%, in noch

vorteilhafterer Weise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Kerns.

[0317] Entsprechend dervorgenannten Ausführungsform liegt ein weiterer Gegenstand der Erfindung in der Verwendung der erfindungsgemäßen, optional beschichteten, Granulate als Enzymgranulate, welche vorzugsweise eine enzymfreie Schale und/oder eine enzymfreie Beschichtung aufweisen.

[0318] Zur Bleiche können vorzugsweise auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet zur Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate sind solche Enzyme, welche aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Auch Oxidoreduktasen sind geeignet.

[0319] Für die erfindungsgemäße Herstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate kommen neben den vorstehend genannten Enzymen zusätzlich noch Cellulasen in Betracht. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0320] Der Anteil der Enzyme oder Enzymmischungen kann, sofern die erfindungsgemäßen Granulate nicht gänzlich enzymfrei sind, was bevorzugt ist, beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte, optional beschichtete, Granulat, betragen.

[0321] Außer ggf. Phosphonaten können die erfindungsgemäß herstellbaren Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten, Beispielsweise können die Wasch- und/oder Reinigungsmittelgranulate Natriumformiat enthalten. 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 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

[0322] Duftstoffe können den erfindungsgemäß herzustellenden, optional beschichteten, Granulate zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Granulate zu verbessern und dem Verbraucher neben der Reinigungsleistung und dem Farbeindruck ein sensorisch "typisches und unverwechselbares" Wasch- und/oder Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclohexenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen, optional beschichteten, Granulate verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimibläteröl, Linclenblüteriöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

BEISPIEL:

[0323] Silikate, Soda, Sulfat, Citrat, Zeolith, Carboxymethylcellulose, Repelotex SRP 4 (ex Rhodia; Zubereitung aus Polyethylenglycol/Polyester, Natriumsilicoaluminat und Natriumsulfat) und die Filterstäube sowie die Recyclingströme (Über- und Unterkorn aus der Absiebung nach der Granulation/Trocknung) wurden auf ein Sammelband dosiert und von dort aus einer Wirbelstrommühle zugeführt.

[0324] Die Mühle arbeitete mit einer Lufttemperatur von 38 °C. Das Material wies nach der Mahlung einen d_{50} von 7 μm , gemessen im Camsizer der Fa. Retsch, auf und war danach als Schalenmaterial für die Granulation einsetzbar. Die Feuchte des Material nahm durch die Mahltrocknung von ca. 9 Gew.-% Wasser auf etwa 6,7 Gew.-% ab, bezogen auf das gesamte vermahlene Schalenmaterial.

[0325] Als Kernmaterial ($d_{50} = 0.76 \text{ mm}$) wurde zum Anfahren des Prozesses Soda ausgesiebt und eingesetzt. Später ist im laufenden Prozess als Kernmaterial ein Granulat ex Granulation/Trocknung ausgesiebt worden, bestehend aus Unterkorn im Gemisch mit Gutkorn. Zur Herstellung von 100 Gew.-% fertigem Produkt, entsprechend 76,8 Gew.-% Gutkorn, wurden 17,6 Gew. % Kernmaterial und 109,4 Gew.-% Schalenmaterial in die Granulationsstufe kontinuierlich geführt, wobei die Angabe 100 Gew.-% auf das fertige Produkt bezogen ist, also auf ein gecoatetes, abgepudertes Gutkorn mit allen Aufbereitungskomponenten (=Fertigprodukt).

[0326] Die Granulation erfolgte im Lödige Pflugscharmischer (KM) bei einer Froude-Zahl von 3 durch räumlich getrennten Zusatz von:

- 2 Gew.-% einer 20%igen, wässrigen Sokalan-Lösung, Gew.-% bezogen auf Fertigprodukt
- 0,5 Gew.-% Wasserglaslösung, Gew.-% bezogen auf Fertigprodukt
- 21,0 Gew.-% eines Gemisches aus Niotensid mit Na-salzen verschiedener Säuren, nämlich zwei Phosphonsäuren, Fett- und ABS-Säure; neutralisiert unter Zugabe von Luft (Schaumneutralisation) mit 4 Gew.-% einer 50%igen Natronlauge, Gew.-% bezogen auf Fertigprodukt.

[0327] Insgesamt ergab die Bilanz eine bei der Granulation zugeführte Wassermenge von ca. 4,9 Gew.-%. In der Wirbelschicht sind etwa 3,5 Gew.-% Wasser herausgetrocknet worden. Die Restmenge verbleibt im Produkt und führte zu einem Wassergehalt von ca. 0,1 Gew.-% im gecoateten, abgepuderten Fertigprodukt, Gew.-% jeweils bezogen auf Fertigprodukt.

[0328] Das Granulat wurde anschließend gesiebt und in Gutkorn, Kernmaterial sowie Über- und Unterkorn aufgeteilt. Ausgesiebtes Unter- und Überkorn diente als Recyclingstrom, wurde nach Flugförderung und Abscheidung im Filter auf ein Sammelband dosiert und von dort aus wieder der Wirbelstrommühle zugeführt.

[0329] Im kontinuierlichen Verfahren ergab sich so eine Zusammensetzung des in die Granulationsstufe eingehenden Schalenmaterials von 55,0 Gew.-% Recyclingmaterial und 54,4 Gew.-% der anfangs genannten Rohstoffe (Silikate, Soda, Sulfat usw.), Gew.-% bezogen auf Fertigprodukt. Ausgesiebtes Gut-/Unterkorn wurde zum Teil auch als Kernmaterial ($d_{50} = 0.76 \text{ mm}$) wieder in den Granulationsprozess zurückgeführt. Das verbliebene, nicht zurückgeführte Gutkorn ist danach mit Flüssigkeit/Suspension und Abpudermittel gecoatet worden. Schließlich erfolgten Endabpudering und die Endabmischung.

[0330] Das Gutkorn wies nach dem Absieben einen d_{50} von 0,90 mm (+ 16% im Vergleich zum Kernmaterial) auf; vor dem Absieben betrug der d_{50} 0,83 mm (+ 9,2% im Vergleich zum Kernmaterial). Das Schüttgewicht des abgesiebten Gutkorns lag bei 610 g/l; der Shape Factor des abgesiebten Gutkorns bei 0,88.

[0331] Die Bestimmung der Löslichkeit des Gutkorns erfolgte im so genannten L-Test. Dazu wurden 8 g Substanz in 1000 ml Wasser mit einer Härte von 16°dH bei 30°C gegeben und mit einem Propellerrührer mit 800 U/min. 1,5 Minuten verrührt. Die nicht aufgelösten Feststoffe sind mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,2 mm abgesiebt worden. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen, er lag bei 3 Gew.-% der Ausgangssubstanz.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, bei welchem auf ein teilchenförmiges Kernmaterial ein feineres Schalenmaterial aufgranuliert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in der Granulationsstufe einzusetzenden Rohstoffe wenigstens anteilsweise durch eine Mahltrocknungsanlage geführt werden und wobei das Produkt einen Durchmesser d_{50} aufweist, der mindestens 5% und maximal 66% größer ist als der Durchmesser d_{50} des Kernmaterials und zumindest das fünfzehnfache des mittleren Durchmessers (d_{50}) des aus einer Mahltrocknungsstufe stammenden Schalenmaterials beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Granulationsmischer bei Froude-Zahlen zwischen 2 und 10, vorzugsweise zwischen 2,5 und 4, betrieben wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mahltrocknungsprozess in einer Rohr-, Prall-, Stift-, Schwing-, Hammer-, Luftstrahl- oder Walzenschüsselmühle, vorzugsweise in einer Luftwirbelmühle, insbesondere in einer mit Trägergas arbeitenden Mühle mit rotierenden Mahlplatten erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Mahltrocknungsprozess Luft mit

einer Temperatur zwischen 15 und 220°C, vorzugsweise zwischen 25 und 120°C und insbesondere zwischen 35 und 70°C eingesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** mehrere, chemisch unterscheidbare Granulationshilfsmittel gleichzeitig oder vorzugsweise nacheinander zugegeben werden, vorzugsweise in Form von Lösungen, Suspensionen, Dispersionen, Schäumen und/oder (Nano-) Emulsionen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Mahltrocknungsstufe 0,05 bis 6 Gew.-% Wasser entfernt werden, bezogen auf das Schalenmaterial.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kernmaterial in einer möglichst gleichmäßigen Korngrößenverteilung vorliegt, bei welcher das Verhältnis von d_{50} zu d_{50} wenigstens 0,50 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sowohl ausgesiebtes Unter- als auch Überkorn nach dem Granulations- / Trocknungsschritt einem Mahltrocknungsprozess unterworfen und als Teil des Schalenmaterials in das Verfahren zurückgeführt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus dem Produktstrom das Gut- und/oder Unterkorn ausgesiebt und danach als Kernmaterial in das Verfahren eingespeist werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Granulationsschritt neben Granulationsflüssigkeit(en) weitere hydrophile und/oder lipophile Flüssigkeiten und/oder Salze eingearbeitet werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulierhilfsmittel eine Flüssigkeit, aus neutralisierten Tensid- und Buildersäuren umfasst, vorzugsweise mit einem Wassergehalt von unter 10 Gew.-%, vorteilhafterweise unter 6 Gew.-% bezogen auf das Granulat.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulierhilfsmittel eine Lösung polymerer Stoffe umfasst, vorzugsweise mit einem Wassergehalt von unter 10 Gew.-% bezogen auf das Granulat.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulierhilfsmittel zumindest einen Schaum umfasst.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Granulationsstufe aus mindestens einem Mischer und einem Wirbelbett besteht.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Granulationsstufe aus einem schnell- und einem langsamlaufenden Mischer sowie einem Wirbelbett besteht.

Claims

1. A method for producing washing or cleaning agents, in which a finer shell material is agglomerated onto a particulate core material, **characterised in that** at least some of the raw materials to be used in the granulation stage are passed through a grinder/dryer and wherein the product has a d_{50} diameter which is at least 5% and at most 66% larger than the d_{50} diameter of the core material and at least fifteen times the average diameter (d_{50}) of the shell material originating from a grinding/drying stage.
2. A method according to claim 1, **characterised in that** the granulation mixer is operated at Froude numbers of between 2 and 10, preferably of between 2.5 and 4.
3. A method according to either of claims 1-2, **characterised in that** the grinding/drying process is carried out in a tube, impact, pin, vibrating, hammer, air jet or roller-and-bowl mill, preferably in an air cyclone mill, in particular in a mill operated with carrier gas having rotating grinding plates.
4. A method according to any one of claims 1-3, **characterised in that** air with a temperature of between 15 and 220°C, preferably of between 25 and 120°C and in particular of between 35 and 70°C is used in the grinding/drying process.

5. A method according to claims 1-4, **characterised in that** a plurality of chemically distinguishable granulation auxiliaries are introduced simultaneously or preferably in succession, preferably in the form of solutions, suspensions, dispersions, foams and/or (nano-)emulsions.
- 5 6. A method according to any one of claims 1-5, **characterised in that**, relative to the shell material, 0.05 to 6 wt.% of water is removed in the grinding/drying stage.
7. A method according to any one of claims 1-6, **characterised in that** the core material is present in a maximally uniform grain size distribution, in which the ratio of d_{50} to d_{90} amounts to at least 0.50.
- 10 8. A method according to any one of claims 1-7, **characterised in that**, after the granulation/drying step, both undersize and oversize screened out material is subjected to a grinding/drying process and returned to the method as part of the shell material.
- 15 9. A method according to any one of claims 1-8, **characterised in that** the correctly sized and/or undersize material is screened out of the product stream and then fed into the method as core material.
10. A method according to any one of claims 1-9, **characterised in that**, in addition to granulation liquid(s), further hydrophilic and/or lipophilic liquids and/or salts are incorporated in the granulation step.
- 20 11. A method according to any one of claims 1-10, **characterised in that** the granulation auxiliary comprises a liquid prepared from neutralised surfactant and builder acids, preferably with a water content of below 10 wt.%, advantageously of below 6 wt.% relative to the granular product.
- 25 12. A method according to any one of claims 1-11, **characterised in that** the granulation auxiliary comprises a solution of polymeric substances, preferably with a water content of below 10 wt.% relative to the granular product.
13. A method according to any one of claims 1-12, **characterised in that** the granulation auxiliary comprises at least one foam.
- 30 14. A method according to any one of claims 1-13, **characterised in that** the granulation stage consists of at least one mixer and a fluidised bed.
- 35 15. A method according to any one of claims 1-14, **characterised in that** the granulation stage consists of a high-speed and a low-speed mixer and a fluidised bed.

Revendications

- 40 1. Procédé pour la préparation d'agents de lavage ou de nettoyage, dans lequel on dépose sous la forme de granulés, sur une matière particulaire faisant office de partie centrale, une matière plus fine faisant office d'enveloppe, **caractérisé en ce que** les matières premières à mettre en oeuvre dans l'étape de granulation sont guidées au moins en partie à travers une installation de broyage/séchage et
le produit présente un diamètre d_{50} qui est supérieur à concurrence d'au minimum 5 % et d'au maximum 66 % au
45 diamètre d_{50} de la matière faisant office de partie centrale et représente au moins 15 fois le diamètre moyen (d_{50}) de la matière faisant office d'enveloppe que l'on obtient à partir d'une étape de broyage/séchage.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le granulateur/mélangeur est entraîné à un nombre de Froude entre 2 et 10, de préférence entre 2,5 et 4.
- 50 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 2, **caractérisé en ce que** le processus de broyage/séchage a lieu dans un broyeur tubulaire, dans un broyeur à chocs, dans un broyeur à pointes, dans un broyeur vibrant, dans un broyeur à marteaux, dans un broyeur à jet d'air ou dans un broyeur de type Bowl-Mill, de préférence dans un broyeur à tourbillons, en particulier dans un broyeur travaillant avec un gaz porteur, comprenant des plaques de
55 broyage rotatives.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 3, **caractérisé en ce qu'on met en oeuvre**, dans le processus de broyage/séchage, de l'air à une température entre 15 et 220 °C, de préférence entre 25 et 120 °C, et en particulier

entre 35 et 70 °C.

- 5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 4, **caractérisé en ce qu'on** ajoute de manière simultanée ou de préférence de manière successive plusieurs adjuvants de granulation qui peuvent être distingués du point de vue chimique, de préférence sous la forme de solutions, de suspensions, de dispersions, de mousses et/ou de (nano)émulsions.
- 10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 5, **caractérisé en ce qu'on** élimine, dans l'étape de broyage/séchage, de l'eau à concurrence de 0,05 à 6 % en poids rapportés à la matière faisant office d'enveloppe.
- 15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 6, **caractérisé en ce que** la matière faisant office de partie centrale est présente en une distribution granulométrique la plus uniforme possible dans laquelle le rapport d_{50} à d_{90} s'élève à au moins 0,50.
- 20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 7, **caractérisé en ce que** les déclassés, aussi bien trop petits et trop grands séparés par tamisage sont soumis, après l'étape de granulation/séchage à un processus de broyage/séchage et sont renvoyés dans le procédé à titre de partie de la matière faisant office d'enveloppe.
- 25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 8, **caractérisé en ce que**, à partir du courant de produit, les grains acceptables et/ou trop petits sont séparés par tamisage et introduits ensuite dans le procédé à titre de matière faisant office de partie centrale.
- 30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 9, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de granulation, on introduit, à côté du/des liquides de granulation, d'autres liquides et/ou sels hydrophiles et/ou lipophiles.
- 35 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 10, **caractérisé en ce que** l'adjuvant de granulation comprend un liquide d'acides neutralisés d'agents tensioactifs et de builders, de préférence avec une teneur en eau inférieure à 10 % en poids, de manière avantageuse inférieure à 6 % en poids, rapportés au produit de granulation.
- 40 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 11, **caractérisé en ce que** l'adjuvant de granulation comprend une solution de substances polymères, de préférence avec une teneur en eau inférieure à 10 % en poids, rapportés au produit de granulation.
- 45 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 12, **caractérisé en ce que** l'adjuvant de granulation comprend au moins une mousse.
- 50 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 13, **caractérisé en ce que** l'étape de granulation est constituée par au moins un mélangeur et par un lit fluidisé.
- 55 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 14, **caractérisé en ce que** l'étape de granulation est constituée par un mélangeur à rotation rapide et par un mélangeur à rotation lente, ainsi que par un lit fluidisé.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Gordon Rittenhouse.** A visual method of estimating two-dimensional sphericity. *Journal of Sedimentary Petrology*, vol. 13 (2), 79-81 **[0260]**