

(19)



(11)

**EP 2 113 025 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**27.02.2013 Patentblatt 2013/09**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/22** (2006.01) **C11D 3/39** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08701368.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2008/050210**

(22) Anmeldetag: **10.01.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/090025 (31.07.2008 Gazette 2008/31)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG TEILCHENFÖRMIGER  
BLEICHMITTELZUSAMMENSETZUNGEN**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF PARTICULATE BLEACHING AGENT COMPOSITIONS

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE COMPOSITIONS PARTICULAIRES D'AGENT DE  
BLANCHIMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **22.01.2007 DE 102007004054**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.11.2009 Patentblatt 2009/45**

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

(72) Erfinder:  
• **SUNDER, Matthias  
40593 Düsseldorf (DE)**  
• **SCHMIEDEL, Peter  
40599 Düsseldorf (DE)**  
• **VÖLKEL, Heinz-Jürgen  
40764 Langenfeld (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-97/14780 WO-A-2007/031387  
WO-A-2007/134977**

**EP 2 113 025 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 Persauerstoffverbindung enthaltenden Granulaten.

**[0002]** Die bislang üblicherweise in Waschmitteln verwendeten teilchenförmigen Bleichkomponenten, wie beispielsweise Alkaliperborate oder -percarbonate, sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, das heißt sie verlieren, da auch feste Wasch- und Reinigungsmittel immer einen gewissen Wassergehalt aufweisen beziehungsweise ein Wasserzutritt aus der Luft bei ihrer Lagerung nicht vermeidbar ist, aufgrund des Verlustes von Aktivsauerstoff häufig innerhalb kurzer Zeit ihre Bleichwirkung, wenn die Bleichmittelkomponente nicht, zum Beispiel durch Aufbringen einer Umhüllungsschicht, gegen Feuchtigkeit geschützt wird.

**[0003]** Feroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, deren wichtigster Vertreter Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP) ist, sind ebenfalls als Bleichkomponente für Wasch- und Reinigungsmittel bekannt; diese sind zwar weniger hydrolyseempfindlich als die genannten anorganischen Verbindungen, jedoch ist auch ihre Lagerstabilität nicht ausreichend, um eine langfristige Einsetzbarkeit des entsprechenden Wasch- oder Reinigungsmittels ohne einhergehenden Aktivitätsverlust zu gewährleisten.

**[0004]** Aufgrund der Nachteile, die sich in bezug auf eine Veränderung der Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung infolge des Abbaus der Bleichmittelkomponente wie Imidoperoxycarbonsäure, insbesondere PAP, ergeben, wurde im Stand der Technik versucht, die Imidoperoxycarbonsäuren (z.B. PAP) wirkungsvoll zu verkapseln, so daß sie mit den übrigen Komponenten der Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung nicht in Kontakt geraten kann.

**[0005]** So beschreibt die Europäische Patentschrift EP 0 510 761 B1 ein Verfahren zur Verkapselung von Waschmittelzusatzstoffen im Allgemeinen, wie z. B. Enzyme, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren und Bleichmittel, unter diesen auch PAP, wobei als Schutzhülle zur Verkapselung ein Wachs verwendet wird, dessen Schmelzpunkt zwischen 40 °C und 50 °C liegt. Die Herstellung der wachsbeschichteten Partikel erfolgt dabei über ein Aufsprühen des geschmolzenen Wachses. Dabei muß das Wachs zunächst auf Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt werden, was in Bezug auf thermisch empfindliche zu verkapselnde Substanzen nachteilig sein kann. Dieses Verfahren weist zudem den Nachteil auf, daß die Wirksubstanz erst bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des verwendeten Wachses - also erst oberhalb von Temperaturen zwischen 40 °C und 50 °C - freigesetzt wird, was insbesondere heutigen Verbraucher- beziehungsweise Anwenderanforderungen nicht gerecht wird, da- vor dem Hintergrund der Entwicklung leistungsfähiger Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen und der Einsparung von Energiekosten - häufig auch bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere bei etwa 30 °C, gewaschen werden soll. Weiterhin weist ein Wachs mit einem hohen Schmelzpunkt den Nachteil auf, daß es insbesondere bei niedrigen Temperaturen Rückstände auf der Wäsche verursacht, da es bei diesen Temperaturen nicht vollständig emulgiert wird.

**[0006]** Die europäische Patentschrift EP 0 653 485 B1 betrifft wirkstoffhaltige Kapselzusammensetzungen, die Bleichmittel wie z. B. PAP enthalten können und bei denen der Wirkstoff im Kapselinneren als Dispersion in Öl vorliegt. Die Herstellung dieser Kapseln, deren Hülle aus hydrophilen, erst während des Waschvorgangs beziehungsweise der Anwendung löslich werdenden Polymeren gebildet wird, erfordert einen aufwendigen und technologisch nicht einfach durchzuführenden Emulgierprozeß.

**[0007]** Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 816 481 A2 ist ein Bleichmittelgranulat bekannt, das eine Persäure wie beispielsweise PAP und ein Agglomerationshilfsmittel im Gewichtsverhältnis 1:2 bis 1:50 sowie Citronensäure-Monohydrat als die Exotherme steuernden Wirkstoff enthält. Die Europäische Patentschrift EP 0 695 343 B1 betrifft Amidoperoxycarbonsäure-Teilchen, die durch Aufsprühen eines wasserlöslichen Salzes in einem Wirbelbett umhüllt worden sind und weniger als 2 Gew.-% Wasser enthalten.

**[0008]** Aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/14780 A1 sind verkapselte Partikel bekannt, die durch Versprühen einer wäßrigen Suspension, enthaltend ein vergelbares Polymer und Bleichmittel, Bleichaktivator oder Bleichkatalysator, und Vergelen des Polymers hergestellt werden.

**[0009]** Vor diesem Hintergrund besteht somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Persauerstoffverbindungen, darunter auch Imidoperoxycarbonsäuren, insbesondere Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP), in einem möglichst einfachen Verfahren in lagerstabiler Teilchenform bereitzustellen.

**[0010]** Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Bleichmittelgranulaten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine teilchenförmige Persauerstoffverbindung und ein ionotrop vernetzbares wasserlösliches Polymer mit Hilfe eines wasserhaltigen flüssigen Bindemittels zu einem Primärgranulat granuliert und das Primärgranulat mit einem Vernetzungsmittel für das ionotrop vernetzbare wasserlösliche Polymer in Kontakt bringt.

**[0011]** Geeignete Persauerstoffverbindungen sind sowohl solche anorganischer Natur, wie Alkaliperborate, -percarbonate und/oder -persulfate, als auch solche organischer Natur, wie Diacylperoxide, Peroxocarbonsäuren und/oder deren Salze. Zu den Peroxocarbonsäuren gehören Amido- und Imidoperoxocarbonsäuren. Bevorzugte Imidoperoxocarbonsäure ist Phthalimidoperoxycapronsäure. Diese ist beispielsweise aus den europäischen Patenten EP 0 349 940 und EP 0 325 328 bekannt. Sie ist zum Beispiel in wasserhaltiger Form unter dem Handelsnamen Eureco® kommerziell verfügbar, wie sie im Rahmen ihrer Herstellung aus wäßrigen Systemen normalerweise in relativ großen Kristallen, die

miteinander verbacken können, anfällt. Sie kann in dieser Form oder in jeder anderen Teilchenform, beispielsweise als feingemahlenes Pulver, als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren dienen. Herstellungsbedingt können in der eingesetzten Imidoperoxy-carbonsäure auch untergeordnete Mengen an der entsprechenden Imidocarbonsäure enthalten sein, die zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht entfernt werden müssen.

**[0012]** Diacylperoxide sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $R'-C(O)-O-O-C(O)-R''$ , in der  $R'$  und  $R''$  für organische Reste stehen. Bevorzugt handelt es sich um ein aliphatisches Diacylperoxid, bei dem  $R'$  und  $R''$  unabhängig voneinander jeweils für eine Alkylgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen steht. Vorzugsweise weist das Diacylperoxid einen Schmelzpunkt von mehr als 40 °C auf. Besonders bevorzugte Diacylperoxide sind Di-n-decanoylperoxid ( $R' = R'' = n$ -Nonyl), Di-n-undecanoylperoxid ( $R' = R'' = n$ -Decyl) oder Dilauroylperoxid ( $R' = R'' = n$ -Undecyl) sowie Mischungen aus diesen.

**[0013]** Gewünschtenfalls kann die Persauerstoffverbindung auch in Abmischung mit üblichen Stabilisatoren oder Phlegmatisierungsmitteln, wie Borsäure, Citronensäure und/oder Alkalicitraten, eingesetzt werden. Mengen an Persauerstoffverbindung, insbesondere Imidoperoxy-carbonsäure von bis zu 95 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Teilchen, sind bevorzugt.

**[0014]** Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Wasser sowie dessen Abmischung mit anorganischen Salzen, nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, polymeren Glykolen, Polymerisaten und Copolymerisaten der Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, die auch in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vorliegen können, sowie deren Gemischen. Als anorganische Salze kommen insbesondere solche in Frage, deren Anwesenheit Einfluß auf die Granulatfestigkeit beziehungsweise -härte hat, wie zum Beispiel Alkalisilikat. Man setzt das Bindemittel, wenn es sich nicht alleine um Wasser handelt, vorzugsweise als wäßrige Lösung, die insbesondere einen Wassergehalt von 30 Gew.-% bis 99 Gew.-% aufweist, ein.

**[0015]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das - gegebenenfalls allein aus Wasser bestehende - wasserhaltige Bindemittel als Bestandteil einer Zubereitung, welche die teilchenförmige Persauerstoffverbindung enthält, und/oder einer Zubereitung, welche das ionotrop vernetzbare Polymer enthält, in den Mischer eingebracht. Für die Ausführung der erstgenannten Variante, welche bevorzugt bei der Verarbeitung wenig wasserlöslicher beziehungsweise wasserunlöslicher Persauerstoffverbindungen eingesetzt wird, kommt zum Beispiel der Einsatz einer handelsüblichen wasserhaltigen Imidoperoxy-carbonsäure in Frage. Gewünschtenfalls kann das Bindemittel auch das ionotrop vernetzbare Polymer enthalten beziehungsweise eine wäßrige Lösung des vernetzbaren Polymers kann das Bindemittel darstellen.

**[0016]** Das Bindemittel beziehungsweise die Zubereitung aus Bindemittel und vernetzbarem Polymer werden vorzugsweise mittels Düsen auf das bewegte Material (Persauerstoffverbindung und vernetzbares Polymer beziehungsweise nur Persauerstoffverbindung) aufgesprüht. Das Besprühen kann mittels Einstoff- beziehungsweise Hochdrucksprühdüsen, Zweistoffsprühdüsen oder Dreistoffsprühdüsen erfolgen. Zum Versprühen mit Einstoffsprühdüsen ist die Anwendung eines hohen Massedruckes erforderlich, während das Versprühen in Zweistoffsprühdüsen mit Hilfe eines Preßluftstromes erfolgt. Die Versprühung mit Zweistoffsprühdüsen ist besonders im Hinblick auf eventuelle Verstopfungen der Düse günstiger, aber durch den hohen Preßluftverbrauch aufwendiger. Als moderne Weiterentwicklung gibt es die Dreistoffsprühdüsen, welche neben dem Preßluftstrom zur Zerstäubung ein weiteres Luftführungssystem, das Verstopfungen und Tropfenbildung an der Düse verhindern soll. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Einsatz von Zweistoffsprühdüsen besonders bevorzugt. Vorzugsweise werden die flüssigen Komponenten möglichst gleichmäßig auf das teilchenförmige Material gesprüht.

**[0017]** In dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche dem Fachmann bekannten Niedrig-, Mäßig- und Hochschermischer eingesetzt werden. Geeignete Mischer sind Freifallmischer, Schub- und Wurfmischer, Schwerkraftmischer und pneumatische Mischer. Bevorzugte Freifallmischer sind Trommel-, Taumel-, Konus-, Doppelkonus- und V-Mischer. Als Schubmischer werden Mischer mit bewegten Mischwerkzeugen bezeichnet, in denen sich die Mischwerkzeuge mit einer geringen Geschwindigkeit bewegen. Beispiele geeigneter Mischer sind Schneckenmischer und Wendelbandmischer. Schnelllaufende Mischer mit bewegten Mischwerkzeugen werden als Wurfmischer bezeichnet und umfassen beispielsweise Paddel-, Pflugschar-, Schaufel- und Ribbon-Mischer. Als Mischer mit bewegtem Behälter und bewegten Mischwerkzeugen werden bevorzugt Tellerischer und Gegenstrom-Intensiv-Mischer eingesetzt. Geeignete Schwerkraftmischer sind unter anderem Mischsilos, Bunker oder auch Bänder. Als geeignete pneumatische Mischer werden wiederum Mischsilos, Wirbelschichtmischer und Strahlmischer angesehen.

**[0018]** Mit besonderem Vorzug wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Wurfmischer, insbesondere einem Pflugscharmischer, oder einer pneumatischen Wirbelschicht durchgeführt. Bei Einsatz eines Wirbelschichtmischers ist besonders vorteilhaft, dass ein gewünschter Trocknungsgrad des Granulates ohne zusätzlichen apparativen Aufwand eingestellt werden kann. Bei Einsatz anderer Mischertypen kann das Primärgranulat und/oder das fertige Granulat gewünschtenfalls in einen Wirbelschichttrockner überführt und mit dessen Hilfe auf einen sich durch den eigentlichen Granulationsvorgang noch nicht ergebenden Trocknungsgrad eingestellt werden.

**[0019]** Gewünschtenfalls kann die zum Primärgranulat führende Granulation auch durch einen Kompaktierungsschritt durchgeführt werden. Der Kompaktierschritt wird vorzugsweise mit Hilfe einer Walzenpresse oder eines Extruders durch-

geführt. Dabei werden vorzugsweise solche Drucke angewendet dass das entstehende Granulat eine Schüttdichte im Bereich von 600 g/l bis 1500 g/l, insbesondere 750 g/l bis 1200 g/l aufweist.

**[0020]** Das Primärgranulat wird anschließend mit einem Vernetzungsmittel in Kontakt gebracht, welches das ionotrop vernetzbare Polymer vernetzen kann. Dies kann durch Zugabe des Vernetzungsmittels zu dem in einem Mischer beziehungsweise einer Wirbelschicht, in dem beziehungsweise der gegebenenfalls bereits die Granulation stattgefunden hat, befindlichen Primärgranulat erfolgen, wobei das Vernetzungsmittel vorzugsweise als wäßrige Lösung eingebracht wird, oder das Primärgranulat wird in eine wäßrige Lösung des Vernetzungsmittels eingebracht, anschließend aus dieser, beispielsweise durch Abfiltrieren, wieder entfernt, und gewünschtenfalls getrocknet.

**[0021]** Es ist bevorzugt, dass das ionotrop vernetzbare Polymer aus einem Material aus der Gruppe umfassend Carrageenan, Alginat, Gellan Gum und Pektinsäure sowie deren Mischungen ausgewählt ist. Besonders bevorzugt ist Na-Alginat.

**[0022]** Alginat ist ein natürlich vorkommendes Salz der Alginsäure und kommt in Braunalgen (Phaeophyceae) als Zellwandbestandteil vor. Alginat sind saure, Carboxy-Gruppen enthaltende Polysaccharide mit einem relativen Molekulargewicht  $M_R$  von ca. 200.000, bestehend aus D-Mannuronsäure und L-Guluronsäure in unterschiedlichen Verhältnissen, welche über 1,4-glykosidische Bindungen verknüpft sind. Die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Magnesiumalginat sind gut wasserlöslich. Die Viskosität von Alginat-Lösungen hängt unter anderem von der Molmasse und vom Gegenion ab. Calciumalginat bilden zum Beispiel bei bestimmten Mengenverhältnissen thermo irreversible Gele. Natriumalginat ergeben sehr viskose Lösungen mit Wasser und können durch Wechselwirkung mit di- oder trivalenten Metallionen wie  $Ca^{2+}$  vernetzt werden. Carrageenan ist ein Extrakt aus den zu den Florideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* u. *Gigartina stellata*). In Gegenwart von  $K^+$ -Ionen oder  $Ca^{2+}$ -Ionen vernetzt Carrageenan.

**[0023]** Gellan Gum ist ein unverzweigtes anionisches mikrobielles Heteroexopolysaccharid mit einer tetrasaccharidischen Grundeinheit, bestehend aus den Monomeren Glucose, Glucuronsäure und Rhamnose, wobei etwa jede Grundeinheit mit einem L-Glycerat und jede zweite Grundeinheit mit einem Acetat verestert ist. Gellan Gum vernetzt in Gegenwart von  $K^+$ -Ionen,  $Na^+$ -Ionen,  $Ca^{2+}$ -Ionen oder  $Mg^{2+}$ -Ionen.

**[0024]** Bei Einwirkung von Alkalien oder Pektinase auf Pektin entsteht Pektosinsäure und dann Pektinsäure. Der Grundbaustein der Pektinsäure ist die Poly-D-Galakturonsäure. Pektinsäure bildet eine farblose, in kaltem Wasser kaum, in heißem schwer, in Alkohol nicht, in den Lösungen neutraler Salze leicht lösliche Masse; sie reagiert und schmeckt sauer und bildet mit den Alkalien lösliche, sonst unlösliche, gallertartig Salze. Pektinsäure kann durch Wechselwirkung mit di- oder trivalenten Metallionen vernetzt werden; durch Anlagerung von Calciumionen an die Galakturonsäure-Einheiten entsteht das unlösliche Calciumpektat.

**[0025]** Diese Materialien können besonders gut mit wäßrigen Lösungen der genannten Kationen zu vernetzten unlöslichen Gelen vernetzt werden; vorzugsweise sind in dieser keine Halogenide als Gegenanionen vorhanden, sondern beispielsweise Nitrat, Sulfat und/oder Phosphat.

**[0026]** Aus ästhetischen Gründen kann es wünschenswert sein, dass die Granulate gefärbt sind. Dazu kann das Granulat ein oder mehrere färbende(s) Mittel wie Pigment oder Farbstoff enthalten. Vorzugsweise stammt dieses aus einer wässrigen Vernetzungsmittel-Lösung, die dazu Pigment beziehungsweise Farbstoff, insbesondere auf Phthalocyaninbasis, enthält.

**[0027]** Die Teilchengröße der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Granulate liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 mm.

**[0028]** Gewünschtenfalls kann das so erhältliche Granulat noch mit einem Umhüllungsmaterial überzogen werden, bevorzugt ist eine Umhüllung mit Paraffinwachs. Paraffinwachs stellt im Allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der geschmolzenes Material durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Vorzugsweise werden Wachse verwendet, die im Bereich von 20 °C bis 70 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Außerdem ist bevorzugt, wenn die Paraffine möglichst geringe flüchtige Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß besonders brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Füller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden. Zu den besonders bevorzugten Paraffinwachsen gehören solche, die im Bereich von 40 °C bis 65 °C, insbesondere von über 50 °C bis 60 °C schmelzen.

**[0029]** Paraffin wird vorzugsweise in solchen Mengen aufgebracht, dass die umhüllten Teilchen zu 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 7,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% aus dem Umhüllungsmaterial bestehen. Vorzugsweise geht man zur Herstellung umhüllter Teilchen so vor, dass man eine Wirbelschicht der zu umhüllenden Teilchen mit einer Schmelze oder gegebenenfalls einer vorzugsweise wäßrigen Emulsion,

Dispersion oder Aufschlämmung des Paraffins besprüht, falls vorhanden dabei das Wasser durch Verdampfen entfernt und/oder das geschmolzene Umhüllungsmaterial durch Abkühlen verfestigt und die umhüllten Teilchen in im Prinzip üblicher Weise aus der Wirbelschicht austrägt. Bei der Umhüllung mit dem Paraffinwachs bevorzugt ist ein Schmelzcoating, bei dem das Paraffin auf eine Temperatur, die 5 °C bis 40 °C über seinem Schmelzpunkt liegt, erwärmt wird und auf Teilchen aufgebracht wird, die eine Temperatur unterhalb des Paraffin-Erstarrungspunktes aufweisen. Vorzugsweise werden sie durch das dann eine entsprechend niedrige Temperatur aufweisende Wirbelmittel gekühlt, so daß sich das Paraffinwachs auf den Teilchen verfestigt.

**[0030]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Teilchen werden vorzugsweise als Bleichmittel beziehungsweise Bleichmittelkomponente, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln, sowie für deren Herstellung verwendet. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliches Granulat vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, und können daneben alle weiteren in derartigen Mitteln übliche Inhaltsstoffe enthalten. Feste Mittel weisen vorzugsweise ein Schüttgewicht im Bereich von 400 g/l bis 1000 g/l, auf.

**[0031]** Von besonderem Vorteil ist, dass die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Granulate auch in wasserhaltigen flüssigen Mitteln eingesetzt werden können..

**[0032]** Neben den durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Granulaten enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamtensidgehalt des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel liegt vorzugsweise unterhalb von 40 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- und Reinigungsmittel. Es enthält vorzugsweise mindestens einen zusätzlichen aktiven Inhaltsstoff, der nicht Bestandteil der Granulate ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend optische Aufheller, Komplexbildner, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoff, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Soil-Release-Polymere, Farbtransfer-Inhibitoren, Elektrolyte, konditionierende Öle, Schleifmittel, hautpflegende Mittel, Schauminhibitoren, Vitamine, Proteine, Konservierungsmittel, Waschkraftverstärker, Perlglanzgeber und UV-Absorber sowie deren Gemische.

**[0033]** Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymer mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

**[0034]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0035]** Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

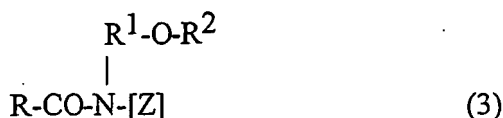
**[0036]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0037]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (2),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

**[0038]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (3),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

**[0039]** [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0040]** Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-% und insbesondere 9 bis 15 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

**[0041]** Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet. Weitere geeignete Anionenside sind sulfatierte 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 sulfatierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

**[0042]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern 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. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionenside.

**[0043]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

**[0044]** Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate

oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0045]** Insbesondere bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0046]** 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.

**[0047]** Der Gehalt bevorzugter flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel an anionischen Tensiden beträgt 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

**[0048]** Die Viskosität der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 mPas. Bevorzugte Mittel haben Viskositäten von 700 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 1000 und 3000 mPas besonders bevorzugt sind.

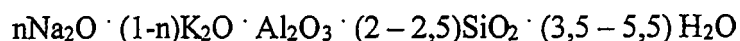
**[0049]** Zusätzlich zu den Granulaten und zu dem/den Tensid(en) können die Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich den Kapseln und zu den Tensid(en) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotöpfe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber. Wenn die erfindungswesentlichen Kapseln ein stark wirksames Oxidationsmittel wie beispielsweise PAP enthalten, kann auf die Anwesenheit von Bleichaktivator und antimikrobiellem Wirkstoff sowie Germizid und Fungizid verzichtet werden.

**[0050]** Als Gerüststoffe, die in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

**[0051]** 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  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

**[0052]** 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, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff „amorph“ auch „röntgenamorph“ verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis maximal 50 nm und insbesondere bis maximal 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0053]** Der feinkristalline, synthetische 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 SASOL unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



$$n = 0,90 - 1,0$$

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

**[0054]** 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.

**[0055]** Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung von in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (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-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

**[0056]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet 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 stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

**[0057]** Ein erfindungsgemäßes flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel enthält bevorzugt ein Verdickungsmittel. Das Verdickungsmittel kann beispielsweise einen Polyacrylat Verdicker, Xanthan Gum, Gellan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum, Johannisbrotkernmehl, Agar-Agar, Tragant, Gummi arabicum, Pektine, Polyosen, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein umfassen. Aber auch Elektrolyte oder abgewandelte Naturstoffe wie modifizierte Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt, können als Verdickungsmittel eingesetzt werden.

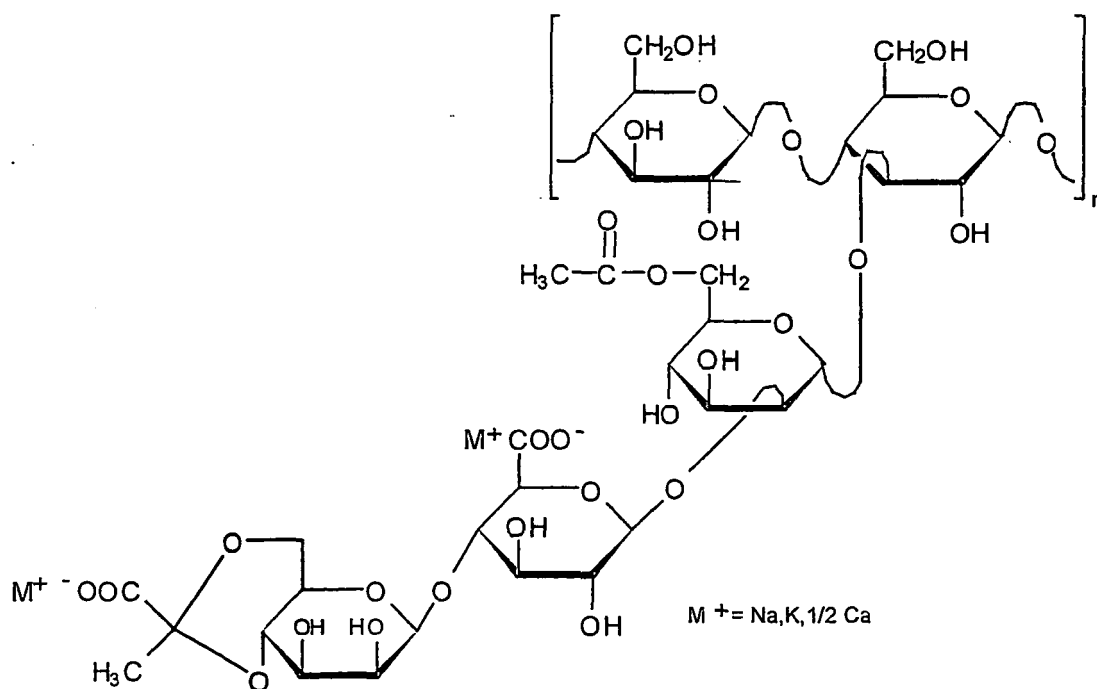
**[0058]** Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verdickern zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI-Bezeichnung gemäß „International Dictionary of Cosmetic Ingredients“ der "The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)": Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. 3V Sigma unter dem Handelsnamen Polygel®, z.B. Polygel DA, und von der Fa. B.F. Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z.B. Carbopol 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende AcrylsäureCopolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS- Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego® Polymer erhältlich sind, z.B. die anionischen nichtassoziativen Polymere Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (vernetzt), Acusol 810, Acusol 820, Acusol 823 und Acusol 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. B.F. Goodrich



unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z.B. das hydrophobisierte Carbopol ETD 2623 und Carbopol 1382 (INCI Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol Aqua 30 (früher Carbopol EX 473).

**[0059]** Ein weiteres bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan Gum, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan Gums bestimmt.

**[0060]** Xanthan Gum lässt sich durch folgende Formel (1) beschreiben:



Grundeinheit von Xanthan

**[0061]** Xanthan Gum ist beispielsweise von der Fa. Kelco unter den Handelsnamen Keltrol® und Kelzan® oder auch von der Firma Rhodia unter dem Handelsnamen Rhodopol® erhältlich. Bevorzugte wässrige flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten bezogen auf das gesamte Mittel 0,01 bis 3 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% Verdickungsmittel. Die Menge an eingesetztem Verdickungsmittel ist dabei abhängig von der Art des Verdickungsmittels und dem gewünschten Grad der Verdickung.

**[0062]** Die wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel können Enzyme, gegebenenfalls in umhüllter beziehungsweise verkapselter Form, enthalten. Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergraunungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleichverstärkung bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen

Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen gewünschte Aktivitäten eingestellt werden.

**[0063]** Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2,5 Gew.-% betragen.

**[0064]** Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Phosphate und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{MgSO}_4$  in den Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 20 Gew.-%.

**[0065]** Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxy-ethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt aber unter 12 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 9 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0066]** Um den pH-Wert der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 7 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht. Vorzugsweise weisen erfindungsgemäße flüssige Mittel einen sauren pH-Wert von insbesondere pH 3,5 bis pH 6,5 auf. Gewünschtenfalls kann ihre flüssige Phase auch neutral bis schwach alkalisch, etwa bis pH 9,5, sein. Wasser kann in erfindungsgemäßen Mitteln gewünschtenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 75 Gew.-%, enthalten sein; gegebenenfalls können diese Bereiche jedoch auch über- oder unterschritten werden.

**[0067]** Um den ästhetischen Eindruck der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben. Falls die erfindungsgemäßen Granulate gefärbt sind, weist die flüssige Phase des Mittels vorzugsweise eine andere Farbe oder einen anderen Farbton auf.

**[0068]** Als Schauminhibitoren, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

**[0069]** Geeignete Soil-Release-Polymere, die auch als „Antiredepositionsmittel“ bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Geeignete Derivate umfassen die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

**[0070]** Optische Aufheller (sogenannte "Weißtöner") können den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten textilen Flächegebilde zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Di-amino-2,2'-stilben-disulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,03 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

**[0071]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert

zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0072]** Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolesten, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

**[0073]** Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

**[0074]** Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder den behandelten textilen Flächengebilden zu verhindern, können die Mittel in der flüssigen Phase Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

**[0075]** Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Mitteln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für textile Flächengebilde bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

**[0076]** Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten textilen Flächengebilde und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten textilen Flächengebilde können in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

**[0077]** Schließlich können die Wasch- und Reinigungsmittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten textilen Flächengebilde aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

**[0078]** Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrilotriessigsäure (NTA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

**[0079]** Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 1,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylen-phosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

**[0080]** Die Herstellung der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren in dem beispielsweise die Bestandteile einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, gegebenenfalls vorhandene nichtwässrige Lösungsmittel und Tensid(e) zweckmäßigerweise vorgelegt werden und die weiteren Bestandteile portionsweise hinzugefügt werden. Ein gesondertes Erwärmen bei der Herstellung ist nicht erforderlich, wenn es gewünscht ist, sollte die Temperatur der Mischung 80°C nicht übersteigen. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Granulate können stabil in den wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel dispergiert werden. Die Mittel sind normalerweise bei Raumtemperatur und bei 40 °C über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil, ohne dass die Granulate aufräumen oder sedimentieren. Bevorzugte flüssige Mittel weisen Dichten von 0,5 bis 2,0 g / cm<sup>3</sup>, insbesondere 0,7 bis 1,5 g / cm<sup>3</sup>, auf. Die Dichtedifferenz zwischen den Granulaten und der flüssigen Phase des Mittels beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 % der Dichte einer der beiden und ist insbesondere so gering, daß die Granulate und vorzugsweise auch gegebenenfalls sonstige in den Mitteln enthaltene Feststoffpartikel in der Flüssigphase schweben.

Beispiele

#### Beispiel 1

**[0081]** 91 Gew.-Teile wasserhaltige Phthalimidoperoxohexansäure (EURECO® W, 70 % Trockensubstanz) wurden mit 4,5 Gew.-Teilen Na-Alginatpulver in einem Lödige®-Pflugscharmischer granuliert. Im Anschluss wurden 4,5 Gew.-Teile einer 15 gewichtsprozentigen Calciumnitratlösung zugegeben. Das erhaltene Granulat wurde getrocknet und auf einen Teilchengrößenbereich von 1,0 mm bis 2,0 mm abgesiebt.

**[0082]** Der Erhaltungsgrad der Phthalimidoperoxohexansäure im so erhaltenen Granulat, das einer waaserhaltigen Flüssigwaschmitteltestmatrix zugesetzt wurde, betrug 73 % nach zwei Wochen Lagerung bei 35°C.

#### Beispiel 2

**[0083]** 200 g Phthalimidoperoxohexansäure (EURECO®, gemahlen auf Teilchengrößen kleiner 0,8 mm) wurden in einem Lödige®-Pflugscharmischer mit 110 g einer 4 gewichtsprozentigen wäßrigen Na-Alginatlösung versetzt. Die erhaltene Paste wurde mit weiteren 227 g der gleichen Phthalimidoperoxohexansäure-Qualität versetzt und granuliert. Das so erhaltene Primärgranulat wurde in eine 2 gewichtsprozentige Calciumnitratlösung eingerührt. Das erhaltene Granulat wurde abfiltriert, getrocknet und auf einen Teilchengrößenbereich von 1,5 mm bis 2,5 mm abgesiebt.

**[0084]** Der Erhaltungsgrad der Phthalimidoperoxohexansäure im so erhaltenen Granulat, das einer wasserhaltigen Flüssigwaschmitteltestmatrix zugesetzt wurde, betrug 81 % nach zwei Wochen Lagerung bei 35°C

#### **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Bleichmittelgranulaten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine teilchenförmige Persauerstoffverbindung und ein ionotrop vernetzbares wasserlösliches Polymer mit Hilfe eines wasserhaltigen flüssigen Bindemittels zu einem Primärgranulat granuliert und das Primärgranulat mit einem Vernetzungsmittel für das ionotrop vernetzbare wasserlösliche Polymer in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Granulation durch einen Agglomerations-schritt und/oder einen Kompaktierungsschritt durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Granulation in einem Granulationsmischer oder einer Wirbelschichtapparatur durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die teilchenförmige Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend Alkaliperborate, -percarbonate, -persulfate, Diacylperoxide und Peroxocarbonsäuren sowie deren Gemische ausgewählt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das wasserhaltige Bindemittel als Bestandteil einer Zubereitung, welche die teilchenförmige Persauerstoffverbindung enthält, und/oder einer Zubereitung, welche das ionotrop vernetzbare Polymer enthält, in einen Granulationsmischer eindosiert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die teilchenförmige Persauerstoffverbindung eine Phthalimidoperoxycarbonsäure, insbesondere Phthalimidoperoxycapronsäure ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die teilchenförmige Persauerstoffverbindung ein aliphatisches Diacylperoxid der allgemeinen Formel  $R'-C(O)-O-O-C(O)-R''$ , in der  $R'$  und  $R''$  unabhängig voneinander jeweils für eine Alkylgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das ionotrop vernetzbare Polymer aus der Gruppe umfassend Carrageenan, Alginat, Gellan Gum und Pektinsäure sowie deren Mischungen ausgewählt wird,
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe des Vernetzungsmittels zu dem in einem Mischer beziehungsweise einer Wirbelschicht befindlichen Primärgranulat erfolgt, wobei das Vernetzungsmittel insbesondere als wässrige Lösung eingebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Primärgranulat in eine wässrige Lösung des Vernetzungsmittels eingebracht, anschließend aus dieser, beispielsweise durch Abfiltrieren, wieder entfernt, und gewünschtenfalls getrocknet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Persauerstoffverbindung bis zu 95 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Teilchen, beträgt.

## Claims

1. A method of producing bleaching agent granules, **characterised in that** a particulate peroxy compound and an ionotropically crosslinkable watersoluble polymer are granulated with the assistance of a hydrous liquid binder to yield primary granules and the primary granules are contacted with a crosslinking agent for the ionotropically crosslinkable watersoluble polymer.
2. The method as claimed in claim 1, **characterised in that** granulation is carried out by an agglomeration step and/or a compacting step.
3. The method as claimed in claim 1 or claim 2, **characterised in that** granulation is carried out in a granulating mixer or a fluidized bed apparatus.
4. The method as claimed in any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the particulate peroxy compound is selected from the group comprising alkali metal perborates, percarbonates, persulfates, diacyl peroxides and peroxocarboxylic acids and mixtures thereof.
5. The method as claimed in any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the hydrous binder is dispensed into a granulating mixer as a constituent of a preparation containing the particulate peroxy compound and/or of a preparation containing the ionotropically crosslinkable polymer.
6. The method as claimed in any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the particulate peroxy compound is a phthalimidoperoxycarboxylic acid, in particular a phthalimidoperoxycaproic acid.
7. The method as claimed in any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the particulate peroxy compound is an aliphatic diacyl peroxide of the general formula  $R'-C(O)-O-O-C(O)-R''$ , in which  $R'$  and  $R''$  mutually independently in each case denote an alkyl group with 8 to 20 carbon atoms.
8. The method as claimed in any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the ionotropically crosslinkable polymer is selected from the group comprising carrageenan, alginate, gellan gum and pectic acid and mixtures thereof.
9. The method as claimed in any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the crosslinking agent is added to the primary granules located in a mixer or a fluidized bed, the crosslinking agent being introduced in particular as an aqueous solution.
10. The method as claimed in any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the primary granules are introduced into an aqueous solution of the crosslinking agent, then removed therefrom again, for example by filtering out, and dried if desired.

11. The method as claimed in any one of claims 1 to 10, **characterised in that** the quantity of peroxy compound amounts to up to 95 wt.%, in particular 50 wt.% to 80 wt.%, in each case relative to the total particle.

## 5 Revendications

1. Procédé pour la préparation de granulats d'agent de blanchiment, **caractérisé en ce qu'on** granule un composé peroxygéné particulaire et un polymère soluble dans l'eau, réticulable de manière ionotrope à l'aide d'un liant liquide contenant de l'eau en un granulat primaire et on met le granulat primaire en contact avec un réticulant pour le polymère soluble dans l'eau, réticulable de manière ionotrope.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** réalise la granulation par une étape d'agglomération et/ou une étape de compactage.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la granulation est réalisée dans un mélangeur de granulation ou dans un appareil à lit fluidisé.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le composé peroxygéné particulaire est choisi dans le groupe comprenant les perborates, les percarbonates, les persulfates de métal alcalin, les peroxydes de diacycle et les acides peroxocarboxyliques ainsi que leurs mélanges.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** dose le liant contenant de l'eau en tant que constituant d'une composition, qui contient le composé peroxygéné particulaire et/ou d'une composition qui contient le polymère réticulable de manière ionotrope dans un mélangeur de granulation.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le composé peroxygéné particulaire est un acide phtalimidoperoxyacide, en particulier un acide phtalimidoperoxyacaproïque.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le composé peroxygéné particulaire est un peroxyde de diacycle aliphatique de formule générale  $R'-C(O)-O-O-C(O)-R''$ , dans laquelle  $R'$  et  $R''$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, à chaque fois un groupe alkyle comprenant 8 à 20 atomes de carbone.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le polymère réticulable de manière ionotrope est choisi dans le groupe comprenant le carraghénane, l'alginate, la gomme gellane et l'acide pectique ainsi que leurs mélanges.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'addition du réticulant est réalisée dans le granulat primaire se trouvant dans un mélangeur ou dans un lit fluidisé, le réticulant étant en particulier introduit sous forme de solution aqueuse.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le granulat primaire est introduit dans une solution aqueuse du réticulant, puis est éliminé de celle-ci, par exemple par filtration, et le cas échéant séché.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la quantité de composé oxygéné est de jusqu'à 95% en poids, en particulier de 50% en poids à 80% en poids, à chaque fois par rapport à la particule totale.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0510761 B1 [0005]
- EP 0653485 B1 [0006]
- EP 0816481 A2 [0007]
- EP 0695343 B1 [0007]
- WO 9714780 A1 [0008]
- EP 0349940 A [0011]
- EP 0325328 A [0011]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- *The Analyst*, 1962, vol. 87, 420 [0028]