

(19)



(11)

**EP 4 506 442 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**12.02.2025 Patentblatt 2025/07**

(21) Anmeldenummer: **24000076.0**

(22) Anmeldetag: **19.06.2024**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C11D 17/00** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 3/48** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 3/37** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 3/32** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 3/20** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 3/12** <sup>(2006.01)</sup>

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C11D 3/1213; C11D 3/122; C11D 3/1233;**  
**C11D 3/2096; C11D 3/3753; C11D 3/3907;**  
**C11D 3/3935; C11D 3/48; C11D 3/391;**  
**C11D 3/3915; C11D 3/3917**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB**  
**GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL**  
**NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**GE KH MA MD TN**

(30) Priorität: **08.08.2023 DE 202023001670 U**

(71) Anmelder: **Catexel GmbH**  
**65203 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Kaufmann, Paul**  
**65239 Hochheim (DE)**  
• **Ludwig, Rolf**  
**65817 Ehlhalten (DE)**  
• **Preuschen, Judith**  
**55270 Sörrenloch (DE)**

(74) Vertreter: **Ackermann, Joachim**  
**Antoniterstraße 9**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(54) **CO-GRANULATE, WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL ENTHALTEND DIESE UND DEREN VERWENDUNG**

(57) Beschrieben werden beichtete oder unbe-schichtete Co-Granulate enthaltend

- 10 bis 40 Gew.-% cyclisches Sulfonimin,
- 20 bis 60 Gew.-% Bleichaktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetraacetylenylendiamin, Deca-noxybenzoesäure oder Mischungen davon,
- 0,1 bis 5 Gew.-% organische Säure in Form der freien Säure und/oder eines Salzes davon,
- 1 bis 15 Gew.-% Polyvinylalkohol als Bindemittel,
- 10 bis 25 Gew.-% Trocknungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Erdalkalisulfat, Erdalkalicarbonat, Erdalkalioxid, Alumi-

niumoxid, Hydraten dieser Verbindungen oder aus Ge-mischen von zwei oder mehreren davon,  
f) 0 bis 0,5 Gew. % Farbstoff und/oder Pigment, und  
g) 0 bis 5 Gew.-% Wasser,  
wobei die Prozentangaben sich auf die Summe der Be-standteile a) bis g) beziehen und die Summe der Be-standteile a) bis g) 100 Prozent ergibt.

Diese Co-Granulate sind über einen längeren Zeit-raum lagerstabil und enthalten Inhaltsstoffe, die während der Lagerung nicht zur Verfärbung neigen bzw. im Falle von farbigen Co-Granulaten nicht zur Farbveränderung neigen.

**EP 4 506 442 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Co-Granulate, Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien und Oberflächen sowie deren Verwendung zum Desinfizieren sowie zum Waschen oder Reinigen bei tiefen Temperaturen.

**[0002]** Um eine Bleichwirkung zu erreichen, werden Wasch- und Reinigungsmitteln Persalze wie Perborate und Percarbonate zugesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine zufriedenstellende Bleichwirkung zu erreichen, enthalten diese Mittel in der Regel weiterhin Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren.

**[0003]** Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren werden den Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Form vorgefertigter Granulate eingesetzt. Dies geschieht zum einen, um ihre Lagerstabilität zu erhöhen, zum anderen aber auch, um eine homogene Einarbeitung winziger Katalysatormengen in die Formulierungen zu gewährleisten.

**[0004]** Sulfonimine und deren Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind bereits in der Patentliteratur beschrieben worden.

**[0005]** Die DE 691 04 405 T2 entsprechend EP 0 453 003 B1 offenbart Bleichmittelzusammensetzungen für Waschmittel, die 1 bis 60 Gew. % einer Persauerstoffverbindung, 0,05 bis 10 Gew. % eines ausgewählten Sulfonimins und 0,5 bis 50 Gew. % eines Tensids enthalten.

**[0006]** In der DE 691 04 751 T2 entsprechend EP 0 446 982 B1 werden Bleichmittelzusammensetzungen beschrieben, die 1 bis 60 Gew. % einer Persauerstoffverbindung, 0,05 bis 10 Gew. % eines ausgewählten Sulfonimins und 0,1 bis 40 Gew. % eines mit dem Peroxidation reagierenden Bleichvorläufers enthalten. Aus dieser Schrift sind Bleichmittelzusammensetzungen bekannt, die bereits bei niedrigen Temperaturen wirken. In den Beispielen werden Kombinationen von Sulfonimin mit dem Bleichaktivator Tetraacetylenhydriammin (TAED) und Perborat und deren Wirkung auf mit Teeflecken präparierte Textilien beschrieben. Die Einwirkung des Bleichmittels erfolgt bei Temperaturen von 40°C.

**[0007]** Im SOFW-Journal 140 9-2014 werden von G. Reinhardt, M. Best, I. Herrgen und M. Ladwig Sulfonimine und quaternäre Iminiumsalze als neuartige Bleichkatalysatoren beschrieben. Diese Verbindungen dienen als Vorläufer von Dioxiranen, Oxaziridinen und Oxaziridiniumsalzen, welche bereits in niedrigen Konzentrationen in Kombination mit Perverbindungen eine ausgezeichnete Bleichwirkung erzielen. In dieser Veröffentlichung ist bereits vorgeschlagen worden, Sulfonimine und quaternäre Iminiumsalze in der Form von Granulaten mit weiteren Bleichaktivatoren, wie TAED oder Nonanoyloxybenzolsulfonat-Natrium (NOBS), einzusetzen und dabei auch filmbildende Bindemittel zu verwenden. Derartige Granulate sind aber häufig nicht ausreichend lagerstabil.

**[0008]** EP 3,345,989 A1 offenbart Granulate, die Sulfonimine oder quaternäre Iminiumsalze und eine bei 25 °C feste Säure als Stabilisator enthalten. Diese Granulate lassen sich zur Formulierung von Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzen, welche sich bereits bei Temperaturen unterhalb von 35 °C einsetzen lassen.

**[0009]** Aus der DE 10 2020 001 458 A1 sind Cogranulate enthaltend ausgewählte Bleichaktivatoren und Sulfonimine bekannt. Dabei handelt es sich um mit Celluloseether beschichtetem Co-Granulate, die cyclisches Sulfonimin, ausgewählten Bleichaktivator, beispielsweise Tetraacetylenhydriammin (TAED) sowie Celluloseether als Bindemittel enthalten. Diese Cogranulate können besonders gut durch Nassgranulation hergestellt werden.

**[0010]** Versuche haben gezeigt, dass Celluloseether, wie Carboxymethyl-Cellulose, als Bindemittel in Kombination mit Bleichaktivator, Sulfonimin und Sikkativ, wie Calciumsulfat keine stabilen Granulate ergeben. Der Zusatz von Sikkativ erscheint in diesem Zusammenhang problematisch. Außerdem ergaben sich Probleme bei der Dosierung von Pulvermischungen aus Sikkativ und Sulfonimin, da diese Mischungen in den Rohrleitungen anhafteten und dort liegen blieben. Darüber hinaus wurden Schwierigkeiten beim Einfärben von Granulaten mit Celluloseether als Bindemittel festgestellt. Schließlich konnten kleine Partikel des Granulats nur unzureichend beschichtet werden und verfärbten sich in der Lagerung in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen gelb bis braun.

**[0011]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Probleme behoben werden konnten, wenn das Bindemittel Celluloseether durch Polyvinylalkohol ersetzt wird.

**[0012]** In der EP 3,345,989 A1 wird allgemein die Verwendung von nicht sauren Bindemitteln vorgeschlagen, wobei unter anderem auch Polyvinylalkohol als Bindemittel erwähnt wird. In den Beispielen dieses Dokuments wurden neben Polyvinylalkohol auch mikrokristalline Cellulose als Bindemittel eingesetzt. Letztere lässt aber keine Nassgranulierung zu. Überraschend wurde gefunden, dass mit Polyvinylalkohol als einzigem Bindemittel stabile Co-Granulate durch Nassgranulierung erzeugt werden können. Außerdem zeigen sämtliche in EP 3,345,989 A1 beschriebenen Granulate nach der Lagerung einen leichten Gelbstich. Die Co-Granulate der vorliegenden Erfindung zeigen selbst nach längerer Lagerung keine Veränderung des Farbtons.

**[0013]** Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, über längere Zeit lagerstabile Co-Granulate bereitzustellen, die größere Mengen an hochaktiven Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren sowie an Sikkativen enthalten, die bei der Lagerung zu keinen Verfärbungen neigen bzw. die im Falle von eingefärbten Co-Granulaten zu keiner Veränderung des Farbtons neigen.

**[0014]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von weiteren stabilen Co-Granulaten, die hochaktive Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren enthalten und die nach der Nassgranulierung nicht

wieder in ihre pulverförmigen Bestandteile zerfallen.

**[0015]** Gelöst werden diese Aufgaben durch die Bereitstellung von beschichteten oder unbeschichteten Co-Granulaten enthaltend

- a) 10 bis 40 Gew.-% cyclisches Sulfonimin,
- b) 20 bis 60 Gew.-% Bleichaktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetraacetythylendiamin, Decanoyloxybenzoesäure oder Mischungen davon,
- c) 0,1 bis 5 Gew.-% organische Säure in Form der freien Säure und/oder in Form eines Salzes davon,
- d) 1 bis 15 Gew.-% Polyvinylalkohol als Bindemittel,
- e) 10 bis 25 Gew.-% Trocknungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Erdalkalisulfat, Erdalkalicarbonat, Erdalkalioxid, Aluminiumoxid, Hydraten dieser Verbindungen oder aus Gemischen von zwei oder mehreren davon,
- f) 0 bis 0,5 Gew. % Farbstoff und/oder Pigment, und
- g) 0 bis 5 Gew.-% Wasser,

wobei die Prozentangaben sich auf die Summe der Bestandteile a) bis g) beziehen und die Summe der Bestandteile a) bis g) 100 Prozent ergibt.

**[0016]** Darüber hinaus betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend

- A) Bleichmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perborat, Percarbonat oder Mischungen davon, und
- B) das oben beschriebene Co-Granulat, vorzugsweise ein mit Celluloseether beschichtetes Co-Granulat.

**[0017]** Im erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel werden als Komponente A) ausgewählte Perverbindungen eingesetzt. Dabei handelt es sich um Perborat, Percarbonat oder Mischungen davon.

**[0018]** Bevorzugt werden als Komponente A) die entsprechenden Natriumsalze der Perborate und Percarbonate eingesetzt, insbesondere Natriumpercarbonat.

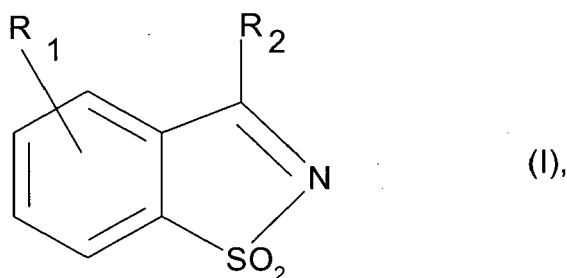
**[0019]** Die Menge an Komponente A) im erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel beträgt üblicherweise 5 bis 30 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasch- und Reinigungsmittel. Bevorzugte Mengen an Komponente a) bewegen sich im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 8 bis 12 Gew.-%.

**[0020]** Im erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel werden als Komponente B) Co-Granulate mit ausgewählten Komponenten eingesetzt. Diese Co-Granulate sind mit einer Beschichtung aus Celluloseether umhüllt. Diese Co-Granulate enthalten als Inhaltsstoffe ausgewählte Mengen der oben definierten Komponenten a) bis g).

**[0021]** Die Menge an Komponente B) im erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel beträgt üblicherweise 0,05 bis 10 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasch- und Reinigungsmittel. Bevorzugte Mengen an Komponente B) bewegen sich im Bereich von 0,2 bis 8 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-%.

**[0022]** Bei den erfindungsgemäß als Komponente a) eingesetzten cyclischen Sulfoniminen handelt es sich um cyclische Verbindungen mit einer Struktureinheit =N-SO<sub>2</sub>- im Molekül.

**[0023]** Bevorzugt als Komponente a) eingesetzte cyclische Sulfonimine sind Verbindungen der Formel I



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl sind.

**[0024]** Von den Verbindungen der Formel I sind solche ganz besonders bevorzugt, worin R<sub>1</sub> Wasserstoff ist und R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder Phenyl ist.

**[0025]** Äußerst bevorzugtes Sulfonimin der Formel I ist 3-Methyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxid.

**[0026]** Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, so kann die Alkylgruppe sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein. Eine Alkylgruppe enthält ein bis zu sechs Kohlenstoffatome. Beispiele für Alkylgruppen sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, *tert*-Butyl, Pentyl oder n-Hexyl.

**[0027]** Die Menge an Komponente a) im erfindungsgemäßen Co-Granulat beträgt zwischen 10 und 40 Gew. %,

bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis g) im Co-Granulat. Bevorzugte Mengen an Komponente a) bewegen sich im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 27 bis 33 Gew.-%.

**[0028]** Als Bleichaktivator b) wird erfindungsgemäß Tetraacetylethylendiamin oder Decanoyloxybenzoesäure eingesetzt. Es können auch Mischungen davon verwendet werden. Bevorzugte Komponente b) ist Tetraacetylethylendiamin.

**[0029]** Die Menge an Komponente b) im erfindungsgemäßen Co-Granulat beträgt zwischen 20 und 60 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis g) im Co-Granulat. Bevorzugte Mengen an Komponente b) bewegen sich im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 25 bis 45 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 40 Gew.-%.

**[0030]** Als organische Säuren c) können sowohl monomere als auch polymere Säuren entweder in Form der freien Säure oder in Form ihrer Salze verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "organische Säure" daher sowohl die organischen Säuren in freier Form als auch in Salzform.

**[0031]** Als Gegenionen von organischen Säuren bevorzugt sind Alkaliionen und insbesondere Na-Ionen.

**[0032]** Bevorzugte organische Säuren c) sind Citronensäure, Ascorbinsäure, Oxalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren sowie Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte organische Säuren sind Oxalsäure, Ascorbinsäure, Citronensäure und C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure.

**[0033]** Als bevorzugte polymere organische Säuren c) finden Polymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure sowie Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder Copolymere der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit Maleinsäure Verwendung.

**[0034]** Besonders bevorzugte Komponenten c) sind Zitronensäure, Ascorbinsäure und Oxalsäure oder Alkalisalze dieser Säuren, ganz besonders bevorzugt Zitronensäure oder ein Alkalisalz davon.

**[0035]** Die Menge an Komponente c) im erfindungsgemäßen Co-Granulat beträgt zwischen 0,1 und 5 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis g) im Co-Granulat. Bevorzugte Mengen an Komponente c) bewegen sich im Bereich von 0,3 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,39 bis 0,41 Gew.-%.

**[0036]** Als Bindemittel d) wird erfindungsgemäß Polyvinylalkohol verwendet. Es können auch Mischungen von Polyvinylalkoholen eingesetzt werden.

**[0037]** Zur Charakterisierung von Polyvinylalkohol wird häufig anstelle der Angabe des Molekulargewichts vorzugsweise die Viskosität einer 4 %-igen wässrigen Lösung bei 25°C (gemessen mit dem Höppler Viskosimeter) angegeben. Besonders geeigneter Polyvinylalkohol d) besitzt in wässriger Lösung eine Viskosität bei 25°C von 2 bis 60 mPa\*s, insbesondere von 5 bis 10 mPa\*s.

**[0038]** Polyvinylalkohol wird üblicherweise durch Verseifen von Polyvinylacetat hergestellt. Besonders bevorzugt eingesetzter Polyvinylalkohol besitzt einen Verseifungsgrad von 70 bis 100 mol %, insbesondere von 80 bis 90 mol %.

**[0039]** Weitere geeignete Polyvinylalkohole d) können in irgendeiner Art hydrophob bzw. hydrophil modifiziert worden sein.

**[0040]** Die Menge an Komponente d) im erfindungsgemäßen Co-Granulat beträgt zwischen 1 und 15 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis g) im Co-Granulat. Bevorzugte Mengen an Komponente c) bewegen sich im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 2 bis 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 4 Gew.-%.

**[0041]** Als Trocknungsmittel e) werden Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Erdalkalisulfat, Erdalkalicarbonat, Erdalkalioxid, Aluminiumoxid und/oder Hydraten dieser Verbindungen eingesetzt. Es können auch Gemische von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

**[0042]** Vorzugsweise werden diese Verbindungen als Hydrate, insbesondere als Dihydrate eingesetzt.

**[0043]** Bevorzugt eingesetzte Sikkative e) werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Hydraten dieser Verbindungen oder Mischungen von zweien oder dreien davon.

**[0044]** Ganz besonders bevorzugt wird als Sikkativ e) Calciumsulfat, insbesondere Calciumsulfat-Dihydrat verwendet.

**[0045]** Die Menge an Komponente e) im erfindungsgemäßen Co-Granulat beträgt zwischen 10 und 25 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis g) im Co-Granulat. Bevorzugte Mengen an Komponente e) bewegen sich im Bereich von 15 bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 15 bis 16 Gew.-%.

**[0046]** Die erfindungsgemäßen Co-Granulate können neben den oben beschriebenen Komponenten a) bis e) als weitere Inhaltsstoffe noch Farbstoffe und/oder Pigmente f) und/oder Wasser g) enthalten.

**[0047]** Bei den Farbstoffen handelt es sich um farbgebende Verbindungen, die in einem Lösungsmittel, beispielsweise in Wasser, gelöst werden können. Unter Löslichkeit versteht man in diesem Zusammenhang eine Löslichkeit bei 25 °C von mindestens 1 g Farbstoff in 1 L Lösungsmittel.

**[0048]** Bei den Pigmenten handelt es sich um farbgebende Verbindungen, die in einem Lösungsmittel, beispielsweise in Wasser, nicht gelöst werden können, also die eine Löslichkeit bei 25 °C von weniger als 1 g Pigment in 1 L Lösungsmittel aufweisen.

**[0049]** Der Anteil an Komponente f) beträgt 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis

0,07 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis g) im Co-Granulat.

**[0050]** Der Anteil an Komponente g) beträgt 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis g) im Co-Granulat.

**[0051]** Weitere Inhaltsstoffe als die Komponenten a) bis g) sowie des Überzugs sind in den erfindungsgemäßen Co-Granulaten nicht vorhanden.

**[0052]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Co-Granulate neben den Komponenten a bis e), gegebenenfalls f) und/oder gegebenenfalls der Umhüllung keine weiteren Inhaltsstoffe.

**[0053]** Die erfindungsgemäßen Co-Granulate können mit einer Umhüllung (sog. Coating oder Schutzschicht) versehen sein, wodurch die Lagerstabilität nochmals verbessert wird. Außerdem können die Co-Granulate damit eingefärbt werden; es ist aber auch möglich, Farbstoff und/oder Pigment zusammen mit den Komponenten a) bis e) zu formulieren.

**[0054]** In der einfachsten Ausführungsform der Erfindung ist das erfindungsgemäße Co-Granulat nicht mit einer Umhüllung versehen.

**[0055]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das erfindungsgemäße Co-Granulat mit einer Umhüllung versehen.

**[0056]** Als Substanzen für die Umhüllung bevorzugt sind organische Verbindungen mit filmbildenden Eigenschaften, wie Fettsäuren, Wachse, Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyalkylenglykole, Cellulosederivate, polymere organische Säuren, wie Polymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure sowie Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder Copolymere der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit anderen Comonomeren, wie Maleinsäure.

**[0057]** Optional kann die Umhüllung zusätzlich geringe Mengen an wasserlöslichen Farbstoffen oder an wasserunlöslichen Pigmenten enthalten.

**[0058]** Geeignete Fettsäuren für die Umhüllung weisen 8 bis 22 Kohlenstoffatome auf. Dabei handelt es sich z.B. um Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Mischungen davon. Weiterhin bevorzugt sind organische Polymere enthaltend Säuregruppen.

**[0059]** Der Anteil der Umhüllung an der Gesamtmenge der Co-Granulate kann in weiten Bereichen schwanken, sollte aber 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des umhüllten Co-Granulats, nicht überschreiten. Vorzugsweise beträgt der Anteil an der Umhüllung 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des beschichteten Co-Granulats.

**[0060]** Vorzugsweise wird die Umhüllung der erfindungsgemäßen Co-Granulate aus Celluloseethern gebildet oder enthält Celluloseether.

**[0061]** Bei den als Hüllkomponenten bevorzugt eingesetzten Celluloseethern handelt es sich um Derivate der Cellulose, die durch partielle oder vollständige Substitution der Wasserstoffatome der Hydroxygruppen in der Cellulose entstehen. Art der Substituenten, Anzahl der substituierten Hydroxygruppen und deren Verteilung in den erfindungsgemäß eingesetzten Celluloseethern können in weiten Bereichen variiert werden.

**[0062]** Vorzugsweise werden Celluloseether eingesetzt, die löslich in Wasser sind. Darunter wird eine Löslichkeit von mindestens 1 g Celluloseether in 1 L Wasser von 25 °C verstanden.

**[0063]** Beispiele für Celluloseether, die als Hüllkomponente eingesetzt werden können sind Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Hydroxyethylcellulose (HEC) oder Hydroxypropylcellulose (HPC).

**[0064]** Weitere Beispiele für Celluloseether, die als Hüllkomponente eingesetzt werden können sind Cellulose-Mischether, wie Methylethylcellulose (MEC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Ethylhydroxyethylcellulose oder Carboxymethylhydroxyethylcellulose

**[0065]** Bevorzugte Hüllkomponenten sind HEMC und HPMC.

**[0066]** Optional kann die Umhüllung zusätzlich geringe Mengen an Additiven, wie organische Farbstoffe oder Pigmente, und/oder weitere filmbildende Polymere enthalten. Der Gesamtanteil solcher Additive und/oder weiteren filmbildenden Polymeren an der Gesamtmasse der Umhüllung sollte jedoch 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%, nicht überschreiten. Vorzugsweise enthält die Umhüllung keine Additive also keine Farbstoffe bzw. Pigmente und keine weiteren filmbildenden Polymere.

**[0067]** In einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Co-Granulat mit zwei oder mehr Umhüllungen versehen sein, wovon mindestens eine aus Celluloseether besteht. So kann das erfindungsgemäße Co-Granulat mit einer ersten Umhüllung, vorzugsweise aus Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) und/oder aus Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC) versehen sein und mit einer zweiten Schutzschicht, vorzugsweise aus einer Fettsäure oder einem Fettsäuregemisch, ganz besonders bevorzugt aus Stearinsäure und Palmitinsäure.

**[0068]** In Bezug auf ihre Leistungsfähigkeit und ihre Lagerstabilität besonders bevorzugt sind mit Celluloseether umhüllte Co-Granulate, die, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten a) bis g) aus 25 bis 35 Gew. % an Komponente a), 30 bis 40 Gew. % an Komponente b), 0,3 bis 0,5 Gew. % an Komponente c), 2 bis 4 Gew. % an Komponente d), 15 bis 20 Gew. % an Komponente e), 0,03 bis 0,07 Gew. % an Komponente f) und 0 bis 1 Gew. % an Komponente g) bestehen.

**[0069]** Weitere in Bezug auf ihre Leistungsfähigkeit und ihre Lagerstabilität besonders bevorzugte Co-Granulate sind mit 5 bis 20 Gew.-% Cellulose-Mischether umhüllt, insbesondere mit Methylethylcellulose (MEC), Hydroxyethylmethyl-

cellulose (HEMC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Ethylhydroxyethylcellulose oder Carboxymethylhydroxyethylcellulose.

**[0070]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Co-Granulate sind grundsätzlich verschiedene Granulierverfahren möglich.

**[0071]** Es können Verfahren der Aufbaugranulierung und der Abbaugranulierung zum Einsatz kommen. Unter Abbaugranulierung versteht der Fachmann das Aggregieren von Pulver durch Feuchtigkeit beziehungsweise durch Druck gefolgt von einem Abbau durch Zerteilen auf eine gewünschte Korngröße. Die Abbaugranulierung kann als Feucht- oder Trockengranulierung durchgeführt werden.

**[0072]** Bei der bevorzugt eingesetzten Feuchtgranulierung wird aus den Einzelkomponenten und einer Granulierflüssigkeit eine teigartige, homogene Masse hergestellt, die anschließend in die Granulate zerkleinert wird. Als Granulierflüssigkeiten wird in Wasser gelöster Polyvinylalkohol verwendet. Die wässrige Lösung hat dabei im allgemeinen einen Gehalt von Polyvinylalkohol zwischen 10 bis 30 Gew.-%. Bevorzugt sind Gehalte an Polyvinylalkohol von 15 bis 25 Gew.-%. Diese Lösungen können in die Granuliertvorrichtung versprüht werden. Die hergestellte Grundmasse wird im Anschluss zu den Co-Granulaten zerkleinert, wobei dem Fachmann bekannte Aggregate eingesetzt werden. Es kann zwischen Lochscheiben-, Press- und Schüttelgranulaten unterschieden werden. Abschließend können die Lösemittel der Granulierflüssigkeiten durch Wärmebehandlung entfernt werden.

**[0073]** Bei der Trockengranulierung werden Co-Granulate durch Kompaktierung eines Pulvers mittels Druckanwendung erzeugt. Dazu können z.B. Walzenkompaktoren eingesetzt werden. Das erzeugte Pressgut wird danach auf die gewünschte Größe weiter verkleinert.

**[0074]** Bei der ebenfalls möglichen Aufbaugranulierung werden die Co-Granulate direkt aus Pulverteilchen hergestellt. Hierzu können beispielsweise Pulverpartikel in einem Luftstrom in einem Wirbelschichter verwirbelt und mit einer Granulierflüssigkeit besprüht werden. Die Pulverpartikel lagern sich zu Agglomeraten zusammen, welche durch den Luftstrom getrocknet werden. Alternativ können Co-Granulate mit Schnellmischern hergestellt werden. Dazu werden zu Verarbeitungsbeginn die Bestandteile des Co-Granulats in Pulverform eingebracht. Während der Verfahrensdauer wird Granulierflüssigkeit hinzugeführt. Durch die hohen Scherkräfte und die Reibung an der Wand des Schnellmischers entstehen gleichmäßige Co-Granulate.

**[0075]** Von den erzeugten Co-Granulaten können durch Siebung der Feinkornanteil und gegebenenfalls der Grobkornanteil abgetrennt werden. Vorzugsweise wird der Grobkornanteil erneut der Granulierapparatur zugeführt und der Feinkornanteil erneut der Kompaktierung.

**[0076]** Die so erzeugten Co-Granulate werden in einem separaten Schritt mit einer Umhüllung versehen, beispielsweise in einem Wirbelschichtmischer.

**[0077]** Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen Co-Granulate ist in erster Linie ihre chemische Zusammensetzung. Gleichwohl hat es sich erwiesen, dass die Wirkung dieser Co-Granulate auch über die Beeinflussung physikalischer Parameter, wie beispielsweise der Teilchengröße, des Feinanteils sowie des Gehalts an Bleichkatalysator und an Bleichaktivator ausgewählter Siebfractionen vorteilhaft beeinflusst werden kann.

**[0078]** Bevorzugte erfindungsgemäße Co-Granulate weisen aus diesem Grund eine mittlere Teilchengröße zwischen 0,1 und 1,6 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1,5 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 1,2 mm auf, jeweils gemessen durch Siebanalyse.

**[0079]** Bevorzugte erfindungsgemäße Co-Granulate weisen weiterhin einen Wasseranteil von weniger als 5 Gew.-%, insbesondere von weniger als 2 Gew.-% (gemessen nach Karl Fischer), bezogen auf die Gesamtmenge des Co-Granulats, auf.

**[0080]** Die Co-Granulate werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

**[0081]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe aber auch in flüssiger oder pastöser Form in Pouches und Mehrkammer-Flaschen vorliegen.

**[0082]** Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln um pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, insbesondere um Pulver.

**[0083]** In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln können zusätzlich zu den Komponenten A) und B) im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten sein.

**[0084]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die Reinigung von Geschirr, können insbesondere Buildersubstanzen, Enzyme, Alkaliträger, oberflächenaktive Tenside, pH-Regulatoren, organische Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe, wie Glaskorrosionsinhibitoren, Silberkorrosionsinhibitoren und Schaumregulatoren enthalten.

**[0085]** Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel sind pulverförmig und enthalten

- i) 15 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% an wasserlöslicher Builderkomponente,
- ii) 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis Gew.-%, an Komponente A),
- iii) 0,5 bis 6 Gew.-% an Co-Granulat B), und
- iv) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen, insbesondere an Enzymen, Alkaliträgern, oberflächenaktiven

Tensiden, pH-Regulatoren, organischen Lösungsmitteln oder weiteren Hilfsstoffen, wie Glaskorrosionsinhibitoren, Silberkorrosionsinhibitoren und Schaumregulatoren, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- und Reinigungsmittels.

**[0086]** Ein derartiges Mittel ist insbesondere niederalkalisch, d. h. seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 11,5 und vorzugsweise von 9 bis 11 auf.

**[0087]** Als wasserlösliche Builderkomponenten in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in derartigen Mitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage. Beispiele dafür sind Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, insbesondere Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von 15 bis zu etwa 65 Gew. %, vorzugsweise von 20 bis 60 Gew. %, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonataalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymer-säuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind natürlich vor-kommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen wasserlöslichen Builderkomponenten gehören die Salze der Zitronen-säure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die Reinigung von Geschirr, eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen. Insbesondere bevorzugte Builderkomponenten in phosphat-freien Formulierungen sind Methylglycindiacetat (MDGA, z. B. Trilon® M, BASF), L-Glutaminsäure, N,N, (biscarboxymethyl)- tertra Natriumsalz (GLDA, Dissolvine® DL, Akzo Nobel), Natrium-Polyaspartate (Baypure®, Lanxess) oder Salze der Iminodibernsteinsäure (Baypure®, Lanxess).

**[0088]** Zu den in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP™, Optimase™, Opticlean™, Maxacal™, Maxapem™, Durazym™, Purafect™ OxP, EXCELLENZ™ P 1250, Esperase™ und/oder Savinase™, Amylasen wie Termamyl™, Amylase-LT™, Maxamyl™, Duramyl™ und/oder Lipasen wie Lipolase™, Lipomax™, Lumafast™ und/oder Lipozym™. Die verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise in Mengen von 0 bis zu 10 Gew.-% und bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% enthalten, wobei insbesondere bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme eingesetzt werden.

**[0089]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew. %, insbesondere von 3 bis 30 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- und Reinigungsmittels, enthalten sein. Das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% und vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% enthalten sein kann.

**[0090]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

**[0091]** Den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere Aniontenside, zwitterionische Tenside und vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung dieser Mittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% betragen und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Wasch- und Reinigungsmittels.

**[0092]** Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykopolypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykopolybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül,

endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykalmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>- Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden. Auch die Anwesenheit von Aminoxiden, Betainen und ethoxylierten Alkylaminen ist möglich.

**[0093]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Zitronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels.

**[0094]** Zu den in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in einer Menge nicht über 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% vorhanden.

**[0095]** Sofern die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zum Beispiel bei Anwesenheit von Aniontensiden bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumunterdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden.

**[0096]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können als weitere Inhaltsstoffe beispielsweise aus dem Stand der Technik für derartige Mittel bekannte Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farbstoffe oder Duftstoffe, wie z. B. Parfümöle, enthalten.

**[0097]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen oder pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel bietet keine Schwierigkeiten und kann im Prinzip in bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung A) und Co-Granulat B) gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

**[0098]** Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen können besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt werden.

**[0099]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung von thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

**[0100]** Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel können sowohl für die Handwäsche als auch in Haushaltswaschmaschinen sowie in gewerblichen Waschmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe kann von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen erfolgen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

**[0101]** Bei der Durchführung eines Verfahrens zum Waschen von Textilien oder zum Reinigen von Oberflächen lässt man auf die Textilien oder die Oberflächen eine Waschlauge einwirken, die durch Einbringen eines Wasch- und Reinigungsmittels enthaltend die oben beschriebenen Komponenten A) und B) in Wasser hergestellt worden ist.

**[0102]** Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend die Komponenten A) und B) lassen sich vorteilhafterweise bei tiefen Temperaturen einsetzen und zeigen bei Temperaturen von 40 °C oder darunter, vorzugsweise von weniger als 30 °C und ganz besonders bevorzugt von weniger als 25 °C hervorragende Wasch- und Reinigungsergebnisse. Außerdem zeigen diese Wasch- und Reinigungsmittel auch bei tiefen Temperaturen eine ausgezeichnete keimabtötende Wirkung. Die Anzahl von Bakterien und Hefen auf den damit behandelten Substraten wird durch diese Mittel deutlich verringert.

**[0103]** Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels enthaltend die oben beschriebenen Komponenten A) und B) zum Desinfizieren von Textilien oder von Oberflächen.

**[0104]** Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung des oben beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmittels zum Waschen von Textilien oder zum Reinigen von Oberflächen, insbesondere bei Temperaturen von 40 °C und darunter.



## Beispiele

**[0105]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne diese zu begrenzen.

#### Beispiele 1 bis 5: Herstellung von beschichteten Co-Granulaten

**[0106]** Zur Herstellung der Co-Granulate der Beispiele 1-4 wurde wie folgt verfahren: Eine Binderlösung aus Wasser, Polyvinylalkohol und Zitronensäure wurde zwei Stunden homogenisiert. Anschließend wurden Sulfonimin, Bleichaktivator und Sikkativ (Beispiele 1 und 2) bzw. Sulfonimin, Bleichaktivator, Sikkativ und Farbstoff (Beispiele 3, 4 und 5) in einen Intensivmischer Eirich EL01 gegeben, mit der Binderlösung besprüht und zu Granulaten verarbeitet. Das Granulat wurde in einem Retsch Schnelltrockner TG 200 bei 60 °C 40 min. lang getrocknet und anschließend auf einer Retsch Siebmaschine AS 200 gesiebt. Dabei wurde die Fraktion von 400 µm bis 1200 µm isoliert und gesiebt. Diese Fraktion wurde anschließend in einer Wirbelschicht-Beschichtungsvorrichtung der Fa. Glatt mit einem Überzug versehen. Mengen und Bestandteile der Zusammensetzungen der zur Herstellung der Granulate der Beispiele 1-4 eingesetzt wurden sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

**[0107]** Zur Herstellung des Co-Granulats des Beispiels 5 wurde wie folgt verfahren:

Eine Binderlösung aus Wasser, Polyvinylalkohol, Zitronensäure und Farbstoff wurde durch Auflösen der Komponenten hergestellt. Anschließend wurden Sulfonimin, Bleichaktivator und Sikkativ in einen Intensivmischer Eirich EL01 gegeben und darin vorgemischt. Die Binderlösung wurde händisch innerhalb von vier Minuten zugegeben und zwei Minuten nachgemischt. Das entstandene Granulat wurde in einem Retsch Schnelltrockner TG 200 bei 60 °C 45 min. lang getrocknet und anschließend auf einer Retsch Siebmaschine AS 200 gesiebt. Dabei wurde die Fraktion von 400 µm bis 1200 µm isoliert und gesiebt. Diese Fraktion wurde anschließend in einer Wirbelschicht-Beschichtungsvorrichtung der Fa. Glatt mit einem Überzug versehen. Mengen und Bestandteile der Zusammensetzungen der zur Herstellung des Granulats des Beispiels 5 eingesetzt wurden sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Zur Herstellung der Co-Granulate der Beispiele 1 bis 5 verwendete Substanzen

| Beispiel Nr.  | 1    | 2    | 3     | 4     | 5     |
|---|------|------|-------|-------|-------|
| 3-Methyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxid (Gew.-%)   | 28,5 | 28,5 | 28,45 | 28,45 | 28,45 |
| TAED (Gew.-%)   | 35,5 | 35,5 | 35,5  | 35,5  | 35,5  |
| Polyvinylalkohol (Gew.-%) <sup>1)</sup>   | 3,8  | 3,8  | 3,8   | 3,8   | 3,8   |
| Zitronensäure (Gew.-%)  | 0,4  | 0,4  | 0,4   | 0,4   | 0,4   |
| Calciumsulfat-Dihydrat (Gew.-%)   | 16,6 | 16,6 | 16,6  | 16,6  | 16,6  |
| Farbstoff (Gew.-%) <sup>2)</sup>  | -    | -    | 0,05  | 0,05  | 0,05  |
| Wasser (Gew.-%)   | 15,2 | 15,2 | 15,2  | 15,2  | 15,2  |
| <sup>1)</sup> In Beispielen 1 und 3 wurde das Produkt Solvadis EP 05 von Solvadis eingesetzt; in Beispielen 2 und 4 wurde das Produkt Selvol E205 von Sekisui eingesetzt; in Beispiel 5 wurde das Produkt Poval 6-88 von Kuraray eingesetzt<br><sup>2)</sup> Liquitint AMC von Milliken in Beispielen 3 und 4; Cosmenyl Carmin OC 100 von Heubach in Beispiel 5 |      |      |       |       |       |

**[0108]** Aus den Formulierungen der Beispiele 1 bis 5 konnten durch Nassgranulierung stabile Co-Granulate hergestellt werden.

**[0109]** Die gemäß Beispielen 2 bis 5 und erzeugten Co-Granulate wurden anschließend in einer Wirbelschicht-Beschichtungsvorrichtung der Fa. Glatt mit einem Überzug versehen. Dabei wurde die Fraktion in der Wirbelschicht mit einer 0,025 Gew.-%-igen wässrigen Lösung von Tylose® MH 50 G4 (Methylhydroxyethylcellulose) vier Stunden lang beschichtet.

#### Beispiele 6 und 7: Herstellung von unbeschichteten Co-Granulaten

**[0110]** Zur Herstellung des Co-Granulats des Beispiels 6 wurde wie bei der Herstellung der Co-Granulate der Beispiele 1-4 beschrieben verfahren. Die Beschichtung des Co-Granulats des Beispiels 6 entfiel.

**[0111]** Zur Herstellung des Co-Granulats des Beispiels 7 wurde wie bei der Herstellung des Co-Granulats des Beispiels 5 beschrieben verfahren. Die Beschichtung des Co-Granulats des Beispiels 7 entfiel.

**[0112]** Mengen und Bestandteile der Zusammensetzung die zur Herstellung der Granulate der Beispiele 6 und 7

eingesetzt wurde sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Zur Herstellung der Co-Granulate der Beispiele 6 und 7 verwendete Substanzen

| Beispiel Nr.   | 6     | 7     |
|--|-------|-------|
| 3-Methyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxid (Gew.-%)  | 28,45 | 28,45 |
| TAED (Gew.-%)  | 35,5  | 35,5  |
| Polyvinylalkohol (Gew.-%) <sup>3)</sup>  | 3,8   | 3,8   |
| Zitronensäure (Gew.-%)   | 0,4   | 0,4   |
| Calciumsulfat-Dihydrat (Gew.-%)  | 16,6  | 16,6  |
| Farbstoff (Gew.-%) <sup>4)</sup>   | 0,05  | 0,05  |
| Wasser (Gew.-%)  | 15,2  | 15,2  |
| <sup>3)</sup> Für Beispiel 6 wurde das Produkt Selvol E205 von Sekisui eingesetzt; für Beispiel 7 wurde das Produkt Poval 6-88 von Kuraray eingesetzt.<br><sup>4)</sup> Für Beispiel 6 wurde Liquitint AMC von Milliken eingesetzt; für Beispiel 7 wurde Cosmenyl Carmin OC von Heubach eingesetzt |       |       |

**[0113]** Aus den Formulierungen der Beispiele 6 und 7 konnten durch Nassgranulierung stabile Co-Granulate hergestellt werden.

#### Anwendungsbeispiele - Lagertests

##### Beispiel A1: Lagertests der Co-Granulate der Beispiele 1 - 4

**[0114]** Zur Überprüfung der chemischen und physikalischen Stabilität der beschichteten weißen bzw. pinken Co-Granulate nach Beispielen 1 bis 4 wurde deren Lagerverhalten in einer handelsüblichen Vanish®-Formulierung aus Deutschland untersucht. Hierzu wurden 3 Gew.-% dieser Co-Granulate in die Vanish®-Pulvermischung eingearbeitet. Die Mischung wurde in eine Glasflasche überführt und mit geschlossenem Deckel bei 40°C drei Monate lang gelagert. Danach wurde visuell beurteilt, ob das Co-Granulat sich verfärbt hatte.

**[0115]** Es wurde gefunden, dass die Co-Granulate der Beispiele 1 bis 4 sich während der Lagerung nicht verändert hatten. Diese Co-Granulate waren stabil in Form und Farbe und bluteten nicht aus.

##### Beispiel A2: Lagertests des Co-Granulates des Beispiels 5

**[0116]** Zur Überprüfung der chemischen und physikalischen Stabilität der unbeschichteten pinken Co-Granulate nach Beispiel 5 wurde deren Lagerverhalten in einer handelsüblichen Vanish®-Formulierung aus Deutschland untersucht. Hierzu wurden 3 Gew.-% dieser Co-Granulate in die Vanish®-Pulvermischung eingearbeitet. Die Mischung wurde in eine Glasflasche überführt und mit geschlossenem Deckel bei 40°C 48 Stunden lang gelagert. Danach wurde visuell beurteilt, ob das Co-Granulat sich verfärbt hatte.

**[0117]** Es wurde gefunden, dass die Co-Granulate des Beispiels 5 sich während der Lagerung nicht verändert hatten. Diese Co-Granulate waren stabil in Form und Farbe und bluteten nicht aus.

##### Beispiel A3: Desastertest des Co-Granulates des Beispiels 5

**[0118]** Es wurden 0,67 g der Co-Granulate des Beispiels 5 in eine Glasflasche eingewogen. Der Inhalt der Flasche wurde mit 0,2 g Wasser besprüht. Die feuchten Granulate wurden mittels Glasstab vermischt und im Trockenschrank bei 40 °C 48 Stunden lang eingelagert. Danach wurde visuell beurteilt, ob das Co-Granulat sich verfärbt hatte.

**[0119]** Die Co-Granulate in der Flasche wiesen eine leichte Verfärbung auf.

#### Anwendungsbeispiele - Washtests

##### Beispiele B1 - B4

**[0120]** Mit den Co-Granulaten der Beispiele 1, 2, 5 und 6 wurden Lini-Tests auf BC-4 Curryerfärbung bei 40°C

Waschtemperatur durchgeführt. 200ml Becher wurden mit 1 Stoffläppchen BC-4 von CFT B.V. (Center for Test Materials), das mit Curry angesmutzt war, befüllt. Danach wurden 200ml Wasser mit einer Wasserhärte von 15dH und eine Pulvermischung dazugegeben, so dass sich eine Waschmittelkonzentration von 5 g/L ergab. Mengen und Zusammensetzungen der einzelnen Pulvermischungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 angegeben. Die Becher wurden nach dem Verschließen 30min im Wasserbad bei 40°C geschüttelt. Nach dem Trocknen wurden die Stofflappen mit dem Reflektometer von Elrepho vermessen (Elrepho 450, Fa. Datacolor; Messblende XLAV, Ø 34 mm; 400nm Kantenfilter). Es wurde die Differenz der Reflexion bei  $\lambda=457$  nm der ungewaschenen Probe und der gewaschenen Probe angegeben als  $\Delta R$ . Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Waschpulver-Formulierungen und Ergebnisse

| Beispiel Nr. | IEC-A-Basiswaschpulver (g) | Natriumpercarbonat (g) | Peractive P TAED (g) | Co-Granulat gemäß Beispiel (g) | $\Delta R$ |
|--------------|----------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------------|------------|
| B1           | 1                          | 0,15                   | 0,03                 | 1 (0,01)                       | 17,4       |
| B2           | 1                          | 0,15                   | 0,03                 | 2 (0,01)                       | 17,5       |
| B3           | 1                          | 0,15                   | 0,03                 | 5 (0,01)                       | 17,4       |
| B4           | 1                          | 0,15                   | 0,03                 | 6 (0,01)                       | 17,6       |

**[0121]** Alle eingesetzten Co-Granulate zeigen eine vergleichbare Bleichleistung an Curry als hydrophober Anschmutzung.

## Patentansprüche

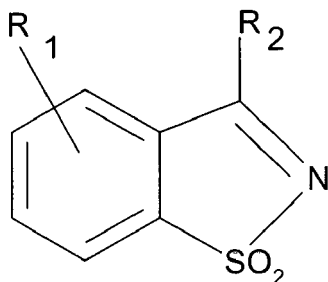
### 1. Beschichtetes oder unbeschichtetes Co-Granulat enthaltend

- 10 bis 40 Gew.-% cyclisches Sulfonimin,
- 20 bis 60 Gew.-% Bleichaktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetraacetylenylendiamin, Decanoyloxybenzoesäure oder Mischungen davon,
- 0,1 bis 5 Gew.-% organische Säure in Form der freien Säure und/oder eines Salzes davon,
- 1 bis 15 Gew.-% Polyvinylalkohol als Bindemittel,
- 10 bis 25 Gew.-% Trocknungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Erdalkalisulfat, Erdalkalicarbonat, Erdalkalioxid, Aluminiumoxid, Hydraten dieser Verbindungen oder aus Gemischen von zwei oder mehreren davon,
- 0 bis 0,5 Gew. % Farbstoff und/oder Pigment, und
- 0 bis 5 Gew.-% Wasser,

wobei die Prozentangaben sich auf die Summe der Bestandteile a) bis g) beziehen und die Summe der Bestandteile a) bis g) 100 Prozent ergibt.

### 2. Co-Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Bleichaktivator b) Tetraacetylenylendiamin eingesetzt wird.

### 3. Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das cyclische Sulfonimin a) eine Verbindung der Formel I ist



(I),

worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder Phenyl sind.

4. Co-Granulat nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $R_1$  Wasserstoff ist und  $R_2$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder Phenyl bedeutet.

5. Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel d) ein Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 70 bis 100 mol % ist, der als 4 %-ige wässrige Lösung bei 25°C (gemessen mit dem Höppler Viskosimeter) eine Viskosität von 2 bis 60 mPa\*s aufweist.

6. Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trocknungsmittel e) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Hydraten dieser Verbindungen oder Mischungen von zweien oder dreien davon.

7. Co-Granulat nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trocknungsmittel e) Calciumsulfat-Dihydrat ist.

8. Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Säure c) Zitronensäure und/oder eines ihrer Alkalisalze ist.

9. Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben den Bestandteilen a) bis e) noch zusätzlich Farbstoff und/oder Pigment f) vorhanden ist.

10. Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Bestandteil a) 25 bis 35 Gew. %, an Bestandteil b) 30 bis 40 Gew. %, an Bestandteil c) 0,3 bis 0,5 Gew. %, an Bestandteil d) 2 bis 4 Gew. %, an Bestandteil e) 15 bis 20 Gew. %, an Bestandteil f) 0,03 bis 0,07 Gew. %, und an Bestandteil g) 0 bis 1 Gew. %, beträgt.

11. Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Co-Granulat beschichtet ist, vorzugsweise mit einer organischen Verbindung mit filmbildenden Eigenschaften, insbesondere mit einem Celluloseether, und ganz besonders bevorzugt mit Hydroxyethylmethylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose.

12. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend

A) Bleichmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perborat, Percarbonat oder Mischungen davon, und  
B) Co-Granulat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bleichmittel A) Natriumpercarbonat ist.

14. Wasch- und Reinigungsmittel nach mindestens einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Co-Granulat B) mit Celluloseether beschichtet ist.

15. Wasch- und Reinigungsmittel nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses als pulver- oder tablettenförmiger Feststoff, insbesondere als Pulver vorliegt.

16. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15 zum Desinfizieren von Textilien oder von Oberflächen.

17. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15 zum Waschen von Textilien oder zum Reinigen von Oberflächen, insbesondere bei Temperaturen von 40 °C oder darunter.



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 00 0076

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |                             |   |
|---|---|-----------------------------|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)                                    |
| X,D   | EP 3 345 989 A1 (WEYLCHER WIESBADEN GMBH [DE]) 11. Juli 2018 (2018-07-11)   | 1-4,6-17                    | INV.  |
| Y   | * Tabelle 1, Beispiel 1, Anwendungsbeispiel, Absätze [0059], [0060]-[0063], [0079]-[0084], [0102]-[0127], [0136], [0139] *  | 5                           | C11D17/00<br>C11D3/48<br>C11D3/37<br>C11D3/32<br>C11D3/20<br>C11D3/12 |
| Y   | WO 2010/115581 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; BORCHERS GEORG [DE] ET AL.) 14. Oktober 2010 (2010-10-14)<br>* S.1, Zeilen 3-5; S.3, Zeilen 4-12; Zeilen 20-28; S.4, Zeile 25; S.6, Zeile 26; S.7, Zeilen 21-29; S. 14, Zeile 29 bis S. 23, Zeile 16; S.10, Zeilen 5-12; Zeilen 15-22 * | 1-9, 11-17                  |   |
| Y,D   | DE 691 04 751 T2 (UNILEVER NV [NL]) 2. März 1995 (1995-03-02)<br>* Ansprüche, Beispiel 12 *   | 1-4,6-9, 11-17              |   |
| Y   | US 2020/172838 A1 (BARRELEIRO PAULA [DE] ET AL) 4. Juni 2020 (2020-06-04)<br>* Absätze [0053], [0054], [0067] *   | 5                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)                                       |
| Y   | US 5 800 755 A (WITHENSHAW JOHN DAVID [GB] ET AL) 1. September 1998 (1998-09-01)<br>* Spalte 4, Zeilen 3-52 *   | 5                           | C11D  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |                             |   |
| Recherchenort   |   | Abschlußdatum der Recherche |   |
| Den Haag  |   | 23. Dezember 2024           |   |
|   |   | Prüfer                      |   |
|   |   | Engelskirchen, S            |   |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE   |   |                             |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur  |   |                             |   |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |                             |   |

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 24 00 0076

23-12-2024

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 3345989 A1                                       | 11-07-2018                    | BR 102017028192 A2                | 21-11-2018                    |
|   |                               | CA 2986861 A1                     | 30-06-2018                    |
|   |                               | DE 102016015660 A1                | 05-07-2018                    |
|   |                               | EP 3345989 A1                     | 11-07-2018                    |
|   |                               | US 2018187130 A1                  | 05-07-2018                    |
| WO 2010115581 A1                                    | 14-10-2010                    | DE 102009017724 A1                | 14-10-2010                    |
|   |                               | EP 2417238 A1                     | 15-02-2012                    |
|   |                               | JP 5735954 B2                     | 17-06-2015                    |
|   |                               | JP 2012523466 A                   | 04-10-2012                    |
|   |                               | PL 2417238 T3                     | 30-06-2015                    |
|   |                               | US 2012094889 A1                  | 19-04-2012                    |
|   |                               | WO 2010115581 A1                  | 14-10-2010                    |
| DE 69104751 T2                                      | 02-03-1995                    | AU 635620 B2                      | 25-03-1993                    |
|   |                               | BR 9101037 A                      | 05-11-1991                    |
|   |                               | CA 2038209 A1                     | 17-09-1991                    |
|   |                               | DE 69104751 T2                    | 02-03-1995                    |
|   |                               | EP 0446982 A2                     | 18-09-1991                    |
|   |                               | ES 2062662 T3                     | 16-12-1994                    |
|   |                               | JP H08920 B2                      | 10-01-1996                    |
|   |                               | JP H0770597 A                     | 14-03-1995                    |
|   |                               | KR 910016911 A                    | 05-11-1991                    |
|   |                               | MY 105345 A                       | 30-09-1994                    |
|   |                               | NO 177432 B                       | 06-06-1995                    |
|   |                               | US 5047163 A                      | 10-09-1991                    |
|   |                               | ZA 911938 B                       | 25-11-1992                    |
| US 2020172838 A1                                    | 04-06-2020                    | AU 2018268704 A1                  | 24-10-2019                    |
|   |                               | CA 3060091 A1                     | 22-11-2018                    |
|   |                               | CN 110678536 A                    | 10-01-2020                    |
|   |                               | DE 102017004742 A1                | 22-11-2018                    |
|   |                               | DK 3625319 T3                     | 12-07-2021                    |
|   |                               | EP 3625319 A1                     | 25-03-2020                    |
|   |                               | ES 2876166 T3                     | 12-11-2021                    |
|   |                               | HU E055719 T2                     | 28-12-2021                    |
|   |                               | KR 20200007828 A                  | 22-01-2020                    |
|   |                               | PL 3625319 T3                     | 27-09-2021                    |
|   |                               | US 2020172838 A1                  | 04-06-2020                    |
|   |                               | WO 2018210442 A1                  | 22-11-2018                    |
| US 5800755 A  | 01-09-1998                    | EP 0764717 A1                     | 26-03-1997                    |
|   |                               | US 5800755 A                      | 01-09-1998                    |

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 69104405 T2 [0005]
- EP 0453003 B1 [0005]
- DE 69104751 T2 [0006]
- EP 0446982 B1 [0006]
- EP 3345989 A1 [0008] [0012]
- DE 102020001458 A1 [0009]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- *SOFW-Journal*, vol. 140, 9-2014 [0007]