



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

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

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>  C11D 17/06, 11/00, 11/02</p>	<p><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b>     <b>WO 94/01526</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b>                     20. Januar 1994 (20.01.94)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b>                     PCT/EP93/01615 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b>             24. Juni 1993 (24.06.93)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 21 736.9                     2. Juli 1992 (02.07.92)             DE  <b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> LARSON, Bernd ; Zum Eichhof 12, D-41812 Er- kelenz (DE). SCHNEPP, Kathrin ; Carlo-Schmid-Straße 74, D-40595 Düsseldorf (DE). JACOBS, Jochen ; Te- schensudberg 50, D-42349 Wuppertal (DE). KÜHNE, Norbert ; Dürerstraße 63, D-42781 Haan (DE). PA- WELCZYK, Hubert ; Alt Eller 93, D-40229 Düsseldorf (DE). RUNGE, Volker ; Am Feldkothen 23, D-40880 Ratingen (DE). SEITER, Wolfgang ; Lorbeerweg 7, D- 41469 Neuss (DE). ARTIGA GONZALEZ, René ; Am Nettechesfeld 30, D-40589 Düsseldorf (DE). BÖCKER, Monika ; Vohwinkel-Allee 28, D-4000 Düsseldorf (DE). VOGT, Günther ; Brucknerstraße 13, D-47918 Tönis- vorst (DE). SMULDERS, Eduard ; Menzelweg 15, D- 40724 Hilden (DE).</p>		<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(54) Title:</b> SOLID DETERGENT COMPOSITION WITH IMPROVED WASHING-IN BEHAVIOUR <b>(54) Bezeichnung:</b> FESTE WASCHAKTIVE ZUBEREITUNG MIT VERBESSERTEM EINSPÜLVERHALTEN <b>(57) Abstract</b>  When preparing powdered or granulated detergent composition having a high apparent density, an ulterior treatment is re- quired in order to improve its solubility. For that purpose, the prefabricated powder or granulate having over 500 g/l apparent density is contacted while stirring with a liquid or solid, hydrophobic and/or water-insoluble component which is not a zeolite. The weight ratio between the prefabricated powder and the liquid or solid, hydrophobic and/or water-insoluble treatment agent is set between 20 : 1 and 2000 : 1. <b>(57) Zusammenfassung</b>  Bei einem Verfahren zur Herstellung einer waschaktiven Zubereitung mit hohem Schüttgewicht in Pulver- oder Granulat- form sollte ein Nachbehandlungsverfahren zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens ausgebildet werden. Dies gelingt dadurch, daß man das vorgefertigte Pulver oder Granulat mit einem Schüttgewicht über 500 g/l unter Mischen mit einer flüssigen oder fe- sten, hydrophoben und/oder wasserunlöslichen Komponente, welche kein Zeolith ist, in Kontakt bringt, wobei das Gewichtsver- hältnis von vorgefertigtem Pulver zu flüssigem oder festem, hydrophobem und/oder wasserunlöslichem Behandlungsmittel zwi- schen 20 : 1 und 2000 : 1 eingestellt wird.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Feste waschaktive Zubereitung mit verbessertem Einspülverhalten"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von waschaktiven festen Zubereitungen mit hohem Schüttgewicht, die in Pulver- oder Granulatform vorliegen, mit flüssigen oder festen, hydrophoben bzw. wenig wasserlöslichen Stoffen, und die dadurch hergestellten, in ihrem Einspülverhalten in haushaltsübliche Waschmaschinen verbesserten Produkte.

Unter waschaktiven Zubereitungen werden hier ganz allgemein Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel verstanden, sowie deren tensidhaltige Vorprodukte oder Vormischungen. Insbesondere wenn derartige Zubereitungen höhere Mengen an nichtionischen Tensiden enthalten, neigen sie bei Zusatz von Wasser dazu, daß beim Auflöse- oder Dispergiervorgang sich an der Oberfläche eine gelartige Phase ausbildet, die zum Verkleben der Pulverkörner führen kann. Unter ungünstigen Bedingungen, wie sie in manchen Haushaltswaschmaschinen mit speziellen Konstruktionsmerkmalen vorliegen, kann es im Falle von Waschmitteln zu Ablagerungen von klumpigen Rückständen kommen, die dann für den eigentlichen Einsatz des Produktes nicht zur Verfügung stehen. Ganz besonders störend wirkt sich dieses Verhalten oft bei festen pulverförmigen Mitteln mit hohem Schüttgewicht aus, die in der Regel keine oder nur wenig die Auflösegeschwindigkeit erhöhende anorganische Füllsalze enthalten.

Es ist das Konzept der folgenden beschriebenen Erfindung, das Auflösebeziehungsweise Zerfallsverhalten von waschaktiven Zubereitungen mit hohen Schüttgewichten durch eine spezielle Behandlung der Oberfläche der Teilchen so zu optimieren, daß unter den Bedingungen des Einspülens eines Waschmittels in eine Haushaltswaschmaschine die einzelnen Waschpulverteilchen schneller durch den einfließenden Wasserstrom voneinander getrennt werden, als sie verklumpen können.

Zur Verbesserung des Einspülverhaltens von Waschmitteln wurde in der Patentliteratur bereits eine Reihe von Vorschlägen beschrieben. So wird in der deutschen Patentanmeldung DE 38 18 829 ein Waschmittelvorprodukt bzw. Waschmittelbestandteil beschrieben, der das Auflöseverhalten daraus herge-

- 2 -

stellter Universalwaschmittel verbessert. Das dort beschriebene Verfahren schlägt vor, im Kationenaustauscher (Builder), der beispielsweise aus Zeolith NaA besteht, zusammen mit einer definierten Seife, Polycarbonsäuren und nichtionische Tenside einzusetzen und die mittlere Korngröße und das Schüttgewicht in bestimmtem Rahmen festzulegen. Weiterhin findet sich dort der Vorschlag, das nichtionische Tenside mit einer in Wasser nicht oder schwer löslichen, hydrophobe Reste enthaltenden Verbindung zu vermischen. Als eine solche hydrophobe Verbindung wird beispielsweise ein Gemisch aus Talgfettsäurepartialglycerid und Talgfettsäureamid des Hydroxyethylethylendiamins vorgeschlagen. Wenngleich sich nach der Lehre dieser Anmeldung Waschmittel mit gutem Einspülverhalten herstellen lassen, so ist ein deutlicher Nachteil darin zu sehen, daß die dort beschriebene Lehre rezepturspezifisch ist. Sie erlaubt es somit nicht, andere, aus anderen Überlegungen heraus günstige Rezepturen von waschaktiven Zubereitungen ohne wesentlichen Eingriff in das Rezepturgefüge durch einen Nachbehandlungsschritt zu verbessern.

Dies gilt auch für die Waschmitteladditive mit verbessertem Einspülverhalten, die in der deutschen Offenlegungsschrift DE 38 22 479 beschrieben werden. Gegenstand dieser Offenlegungsschrift sind körnige Waschmitteladditive, bestehend aus einem körnigen, porösen, in Wasser löslichen beziehungsweise dispergierbaren Trägermaterial und daran adsorbierten wasserlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren nichtionischen Tensiden, bei denen das adsorbierte nichtionische Tensid im homogenen Gemisch mit einer hydrophoben, polare Gruppen aufweisenden Substanz vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu hydrophober Substanz 99 : 1 bis 60 : 40 beträgt. Dabei besteht die hydrophobe Substanz bevorzugt aus Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen.

Die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE 41 23 195 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung waschaktiver Zubereitungen in Pulver- oder Granulatform durch Behandeln eines vorgefertigten Pulvers oder Granulats mit einer flüssigen, reaktiven Polysiloxankomponente in bestimmten Gewichtsverhältnissen. Dadurch wird die Auflösegeschwindigkeit der waschaktiven Zubereitung erniedrigt und durch diese Maßnahme ihre Einspülbarkeit verbessert.

...

- 3 -

Insbesondere bei der Herstellung von Waschmitteln mit hohem Schüttgewicht ist als letzter Verfahrensschritt die Abpuderung des vorzugsweise durch Granulation erzeugten Pulverproduktes mit feinteiligem Zeolith, insbesondere Zeolith Na-A, nicht unüblich, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 vorgeschlagen. Diese Maßnahme dient im wesentlichen zur Vermeidung der Verklebung der noch nicht völlig ausgetrockneten oder erwärmten, somit bestimmte Inhaltsstoffe in flüssigem und damit klebrigem Zustand enthaltenen Pulverprodukte direkt nach der Herstellung. Auf das Einspülverhalten der Fertigprodukte hat diese Abpuderung keinen Einfluß.

Vor dem Hintergrund dieses Standes der Technik ist es Aufgabe der Erfindung, waschaktive Zubereitungen mit hohem Schüttgewicht im Rahmen eines Nachbehandlungsschrittes und weitgehend unabhängig von ihrer jeweiligen Zusammensetzung so zu modifizieren, daß die Neigung zur Verklumpung bei Wasserzugabe abnimmt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Waschmitteln mit hohem Schüttgewicht und verbessertem Einspülverhalten in Waschmaschinen. Zusätzlich ist es eine Aufgabe der Erfindung, gut einspülbare Waschmittelvorprodukte bereitzustellen, die sich zu solchen Waschmitteln konfektionieren lassen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer waschaktiven Zubereitung in Pulver- oder Granulatform mit hohem Schüttgewicht und verbessertem Einspülverhalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein vorgefertigtes waschaktives Pulver oder Granulat mit einem Schüttgewicht über 500 g/l, vorzugsweise von mindestens 700 g/l, unter Mischen mit einer flüssigen oder festen, hydrophoben und/oder wasserunlöslichen Komponente, welche kein Zeolith ist, in Kontakt bringt, wobei das Gewichtsverhältnis von vorgefertigtem Pulver zu flüssigem oder festem, hydrophobem und/oder wasserunlöslichem Behandlungsmittel zwischen 20 : 1 und 2000 : 1 eingestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit vergleichsweise geringem technischen Aufwand durchführen. Als Ausgangsprodukt dient die jeweilige

...

waschaktive Zubereitung, die in ihrem Einspülverhalten verbessert werden soll. Also zum Beispiel ein Waschmittel, ein Waschmittelvorprodukt oder ein Spül- oder Reinigungsmittel oder andere feste tensidhaltige Zubereitungen, die in Pulver- oder Granulatform vorliegen.

Geeignete Behandlungsmittel, das heißt flüssige oder feste, hydrophobe und/oder wasserunlösliche Komponenten für das erfindungsgemäße Verfahren, sind insbesondere Paraffine, inerte Siloxane, Fettsäuren oder deren Salze, langkettige Alkohole, welche auch alkoxyliert oder sulfatiert sein können, Kieselsäuren, anorganische anionische Schichtverbindungen, wie Schichtsilikate, und anorganische kationische Schichtverbindungen, wie Hydrotalcite, wobei die letztgenannten weitgehend wasserunlöslichen anorganischen Feststoffe in Form handelsüblicher feinteiliger Pulver eingesetzt werden. Dabei ist weitgehend unerheblich, ob diese Materialien als kristalline Substanzen oder amorph vorliegen. Die genannten Kieselsäuren, Schichtsilikate und Hydrotalcite können insbesondere auch in hydrophobierter Form eingesetzt werden. Dabei muß überraschen, daß derartige anorganische Materialien geeignet sind, das Einspülverhalten der waschaktiven Zubereitungen erfindungsgemäß zu verbessern, während der gewünschte Effekt bei gleichartiger Verwendung von feinteiligem Zeolith nicht oder zumindest nicht in ausreichendem Maße auftritt. Als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zu werten, daß einige der erfindungsgemäß brauchbaren Behandlungsmittel, insbesondere Siloxane und Paraffine, zusätzliche Nutzeffekte in Waschmitteln, insbesondere schaumregulierende Wirkung, besitzen.

Die in Frage kommenden Paraffine sind im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt. 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 das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Erfindungsgemäß sind sowohl bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, als auch bei Raumtemperatur feste Paraffine brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 bekannt-

- 5 -

ten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C.

Als inerte Siloxane im Rahmen der Erfindung kommen flüssige Organopolysiloxane, insbesondere Alkyl- und Arylpolysiloxane, ihre Co- und Blockpolymere mit Polyalkylenoxiden und ihre Acylierungsprodukte mit langkettigen Fettsäuren in Betracht. Sie können als solche oder gewünschtenfalls in Gemischen mit weiteren als Entschäumerwirkstoffe üblichen Verbindungen vorliegen, zu denen insbesondere Paraffine, langkettige Fettsäureester und feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert oder auf andere Weise hydrophobiert sein kann, gehören. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden kieselsäurehaltige Organopolysiloxane, insbesondere Dimethylpolysiloxane, eingesetzt. Der Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, falls vorhanden, liegt vorzugsweise bei 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf Organopolysiloxan. Falls flüssige Organopolysiloxane eingesetzt werden sollen, beträgt deren Viskosität bei Raumtemperatur vorzugsweise 15 000 mPa.s bis 38 000 mPa.s. Sie kann nach üblichen Methoden, beispielsweise mit einem Brookfield<sup>(R)</sup>-Viskosimeter Modell RVT unter Verwendung von Spindel Nr. 5 bei 10 Umdrehungen pro Minute, gemessen werden. Der Einsatz feinteiliger fester beziehungsweise in fester Form kon-

...

- 6 -

fektionierter Organopolysiloxane ist gleichfalls möglich. Zu den in diesem Zusammenhang möglichen festen Konfektionierungsformen gehören die in der internationalen Patentanmeldung WO 93/01269 beschriebenen Silkone auf organischem porösem Trägermaterial mit Schutzbeschichtung, die ähnlich zusammengesetzten, glycerinhaltigen Schaumregulierungsgranulate der internationalen Patentanmeldung WO 92/13056 und insbesondere die aus der europäischen Patentanmeldung EP 496 510 bekannten feinteiligen Schaumregulatoren auf Silikon-Stärke-Basis.

Die als erfindungsgemäße Behandlungsmittel brauchbaren Fettsäuren oder deren Salze werden vorzugsweise unter den gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren ausgewählt. Insbesondere gehören zu diesen Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Petroselinssäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure und Clupanodonsäure. Unter diesen sind die C<sub>16</sub>- bis C<sub>20</sub>-Carbonsäuren bevorzugt. Zu den Fettsäuresalzen gehören solche mit ein-, zwei- oder dreiwertigem Gegenkation, insbesondere die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium- und Aluminiumsalze. Unter diesen ist Calciumstearat besonders bevorzugt.

Die langkettigen Alkohole im Sinne der Erfindung werden aus den linearen oder verzweigt-kettigen, primären oder sekundären Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen ausgewählt. Bevorzugt sind dabei die Abkömmlinge der obengenannten Fettsäuren, sogenannte Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Analoga, sogenannte Oxoalkohole, in Frage kommen. Die Alkohole können auch alkoxyliert oder sulfatiert sein. Zu den in Frage kommenden Alkoxylenen gehören insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt insbesondere zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Die Alkoxylate können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden, wobei der im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gebrauchte Alkoxylierungsgrad

...

dem molaren Verhältnis von Alkohol zu Alkylenoxid entspricht. Zu den in Frage kommenden Sulfatierungsprodukten gehören insbesondere primäre Alkylsulfate mit vorzugsweise linearen Alkylresten mit 10 bis 20 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation besitzen. Besonders geeignet sind die Derivate der linearen Alkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Sulfatierungsprodukte primärer Fettalkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylsulfate enthalten einen Talgal-alkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen Hexadecyl- und Octadecylresten. Die Alkylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden.

Bei den Kieselsäuren unterscheidet man Fällungskieselsäuren, die aus wäßriger Silikatlösung abgeschieden werden, und pyrogene, durch einen Verbrennungsprozeß üblicherweise aus Siliziumhalogeniden gewonnene Kieselsäuren, wobei insbesondere letztere wegen ihres geringen oder völlig fehlenden Wassergehalts oft als Siliziumdioxid bezeichnet werden. Vorzugsweise werden im Rahmen der Erfindung feinteilige pyrogene Kieselsäuren eingesetzt, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Aerosil<sup>(R)</sup> handelsüblich sind.

Kieselgel wie auch anorganische anionische oder kationische Schichtverbindungen können als solche oder in zuvor hydrophobierter Form eingesetzt werden. Darunter werden in aller Regel durch Behandeln mit Organohalogen-silanen erhaltene Produkte verstanden, wie sie im Fall der hydrophobierten Kieselsäure beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 3 207 698 oder US 3 388 073 beschrieben sind. Auch durch das Fixieren von Organopolysiloxanen, beispielsweise Polydimethylsiloxan, an feinteiliges Siliziumdioxid, wie beispielsweise aus der US-amerikanischen Patentschrift US 3 235 509 bekannt, können hydrophobierte Kieselsäuren erhalten werden. Als weiteres Beispiel sei mit Dimethyldichlorsilan oder Trimethyl-

chlorsilan umgesetztes pyrogenes Siliciumdioxid genannt. Die zur Hydrophobierung der genannten anorganischen Substanzen notwendigen Mengen an Silan beziehungsweise Siloxan sind äußerst klein, sie betragen normalerweise nicht mehr als etwa 5 Gew.-% der Menge an zu hydrophobierender Substanz.

Das Kontaktieren der waschaktiven Zubereitung mit dem Behandlungsmittel wird zweckmäßigerweise unter Mischen durchgeführt. Die Mischungsverhältnisse liegen für das Verhältnis waschaktive Zubereitung zu Behandlungsmittel vorzugsweise zwischen 25 : 1 und 1000 : 1, insbesondere zwischen 100 : 1 und 500 : 1. Die erfindungsgemäße Behandlung kann in üblichen Granulatoren, universellen Mischern oder Rondiergeräten, beispielsweise Spheronizern, erfolgen und kann durch Bepudern der vorgefertigten waschaktiven Zubereitung mit einem festen Behandlungsmittel, das dafür zweckmäßigerweise in Form eines feinen Pulvers vorliegt, oder durch Aufdüsen eines flüssigen Behandlungsmittels vorgenommen werden. Vorzugsweise wird das Behandlungsmittel in solchen Mengen auf die waschaktive Zubereitung aufgebracht, daß das Gewichtsverhältnis von in dieser enthaltenem Tensid zu Behandlungsmittel von 10 : 1 bis 200 : 1, insbesondere 30 : 1 bis 120 : 1 beträgt, wobei insbesondere bei relativ viel nichtionisches Tensid enthaltenden Zubereitungen ein eher am Behandlungsmittel-reicheren Ende des genannten Bereichs liegendes Verhältnis von vorzugsweise 10 : 1 bis 50 : 1 (Tensid zu Behandlungsmittel) gewählt wird.

Dabei ist es ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß es nicht nur auf die fertigen waschaktiven Zubereitungen angewandt werden kann, sondern, wenn diese Zubereitungen aus mehreren Pulversorten bestehen, von denen nur eine Pulversorte in ihrem Einspülverhalten verbessert werden muß, auch gezielt auf diese Teilpulvermengen.

Falls beabsichtigt ist, ein verdichtetes Schwerpulver, welches vor der erfindungsgemäßen Behandlung mit einer erfindungsgemäß nicht brauchbaren Substanz, beispielsweise Zeolith Na-A, abgedudert worden ist, in seiner Einspülbarkeit zu verbessern, kann dies auch dadurch erfolgen, daß man eine Mischung aus erfindungsgemäß nicht brauchbarem Material mit erfindungsgemäß brauchbarem Behandlungsmittel gleichzeitig aufbringt und so einen Verarbeitungsschritt einspart. In einer bevorzugten Ausführungsform

- 9 -

des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher die in ihrer Einspülbarkeit zu verbessernde waschaktive Zubereitung mit einer Mischung in Kontakt gebracht, die feinteiligen Zeolith Na-A in Waschmittelqualität und ein erfindungsgemäß geeignetes, insbesondere festes Behandlungsmittel in Mengenverhältnissen von 99:1 bis 25:75, vorzugsweise 95:5 bis 20:80 und insbesondere 80:20 bis 50:50 enthält. In diesem Zusammenhang bevorzugt sind Mischungen von Zeolith mit pyrogener Kieselsäure und/oder Fettsäurecalciumsalzen. Durch diese Vorgehensweise kann man den zum Beispiel aus WO 91/02047 bekannten Vorteil der Trocknung durch den Zeolithauftrag mit der erfindungsgemäßen Einspülbarkeitsverbesserung ohne zusätzlichen Aufwand koppeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt besonders deutliche Effekte bei waschaktiven Zubereitungen in Pulver- oder Granulatform, die ein Schüttgewicht zwischen 700 und 1200 g pro Liter aufweisen. Nach einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man daher von entsprechenden waschaktiven Zubereitungen mit einem derartigem Litergewicht von 700 g/l bis 1200 g/l, insbesondere 800 g/l bis 1000 g/l, aus. Die entstehenden, in ihrem Einspülverhalten verbesserten Produkte weisen ebenfalls Schüttgewichte in den genannten Bereichen auf. Dabei ist jedoch als weiterer Vorteil der Erfindung zu werten, daß neben der Verbesserung des Einspülverhaltens durch das erfindungsgemäße Verfahren auch eine Erhöhung des Schüttgewichts der waschaktiven Zubereitung erfolgen kann.

Bei den im Rahmen der Erfindung erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe geeigneten waschaktiven Zubereitungen kann es sich um durch Granulierverfahren, beispielsweise durch Naßgranulation und anschließende Trocknung, insbesondere Wirbelschichttrocknung, hergestellte Mittel handeln. Möglich ist jedoch auch der Einsatz von sprühgetrockneten, gegebenenfalls nachverdichteten Mitteln. Selbstverständlich können auch verpreßte waschaktive Zubereitungen, hergestellt durch beispielsweise Kompaktierung oder Pelletierung, erfindungsgemäß modifiziert werden.

Ein bevorzugtes Ausgangsprodukt ist beispielsweise ein durch Sprühtrocknung und anschließender Nachverdichtung hergestelltes Waschmittelvorprodukt, das in Abmischung mit weiteren nicht sprühtrockenbaren Waschmittel-

...

- 10 -

bestandteilen ein Waschmittel ergibt. Die Herstellung derartiger, besonders als Ausgangsprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneter waschaktiver Zubereitungen mit erhöhter Dichte ist in der Patentliteratur beschrieben.

Eine besonders bevorzugte vorgefertigte waschaktive Zubereitung als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ist ein gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 hergestelltes Produkt. Dabei handelt es sich um ein durch strangförmiges Verpressen eines homogenen Vorgemisches, das gegebenenfalls unter Zusatz eines Plastifizierungsmittels erfolgen kann, über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät hergestelltes Waschmittel oder Waschmittelvorprodukt, das auch in Abmischung mit weiteren Waschmittelbestandteilen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann.

Die Behandlung mit der flüssigen oder festen, hydrophoben und/oder wasserunlöslichen Komponente erfolgt in diesem Fall vorzugsweise in dem Rondiergerät, als welches vorzugsweise ein Spheronizer eingesetzt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man waschaktive Zubereitungen in Pulver- oder Granulatform, die an ihrer Oberfläche und insbesondere an den von außen zugänglichen Teilen ihrer Oberfläche die hydrophobe und/oder wasserunlösliche Komponente enthalten.

Als zusätzlicher Vorteil der Erfindung ist zu werten, daß die Auflösengeschwindigkeit der erfindungsgemäß behandelten Zubereitung sich nicht signifikant ändert, obwohl ihre Einspülbarkeit deutlich verbessert wird.

Wenngleich praktisch beliebige waschaktive Zubereitungen in Pulver- oder Granulatform durch Verzögerung des Auflösungsverhaltens des Einzelkorns in ihrem makroskopischen Auflöse- oder Dispergierverhalten verbessert werden können und das Verfahren es somit erlaubt, verbesserte Reinigungsmittel, Spülmittel oder andere tensidhaltige Zubereitungen zu schaffen, so be-

...

- 11 -

trifft die Erfindung in ihrer bevorzugten Ausführungsform ein granuliertes festes Waschmittel- oder Reinigungsmittel, enthaltend

5 bis 40 Gew.-% Aniontensid,  
1 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,  
10 bis 65 Gew.-% Builder,  
bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalikomponente,  
bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% Cobuilder,  
bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Bleichmittel,  
bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator,  
bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkalisilikat,  
0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer Substanz aus der Gruppe der Schauminhibitoren, Schaumverstärker, Textilweichmacher, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufheller, Farbstoffe, Stellmittel, Füllmittel, und

1 bis 20 Gew.-% Wasser,

hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und enthaltend an der Kornoberfläche die flüssige oder feste, hydrophobe und/oder wasserunlösliche Komponente in einer Menge von 1 Gewichtsteil auf 25 bis 1 200, insbesondere 100 bis 1 000 Gewichtsteile des Mittels.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß modifizierte feste Mittel auf Basis der folgenden Zusammensetzung:

5 bis 35 Gew.-% anionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Olefinsulfonate und/oder Fettsäurealkylestersulfate,

1 bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylpolyethylenglykolether, Nonylphenolpolyethylenglykolether und/oder Alkylpolyglykoside,

20 bis 50 Gew.-% Zeolith NaA,

bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat,

bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% Polycarbonsäure,

13 bis 25 Gew.-% Bleichmittel,

1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator,

bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat,

0,1 bis 3,5 Gew.-% Schauminhibitor und

...

- 12 -

1 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Textilweichmacher, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, optischen Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe, Formulierungshilfsmittel oder Stellmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit Erfolg auch dann einsetzen, wenn nicht das fertig rezeptierte Waschmittel, sondern nur der Tenside enthaltende Anteil behandelt wird. So kann man die beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellten Waschmittelvorprodukte, sogenannte Compounds, als solche oder nach einem Verdichtungsschritt direkt einsetzen. Derartige Vorprodukte enthalten üblicherweise all die Rezepturbestandteile eines Waschmittels, die wärmeunempfindlich sind. Sie sind somit frei von beispielsweise Bleichmitteln oder Enzymen, enthalten aber Builder und die Tensidanteile.

Entsprechende Waschmittelvorprodukte können beispielsweise 40 Gew.-% bis 85 Gew.-% Aniontensid und 15 Gew.-% bis 60 Gew.-% Alkalicarbonat enthalten oder zum Beispiel aus 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Zeolith, 5 % Gew.-% bis 15 Gew.-% Schichtsilikat und/oder Alkalisilikat und bis zu 35 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionischem Tensid aufgebaut sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden hochtensidhaltige waschaktive Zubereitungen behandelt. Bei diesen handelt es sich um Produkte, welche die in den aufgeführten Rahmenrezepturen genannten Inhaltsstoffe enthalten können, wobei mindestens 12 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und insbesondere 40 Gew.-% bis 85 Gew.-% Aniontensid enthalten ist. Zusätzlich kann nichtionisches Tensid vorhanden sein, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 40 Gew.-% und insbesondere in solchen Mengen, daß das Gewichtsverhältnis von Aniontensid zu nichtionischem Tensid 10 : 1 bis 1 : 3 beträgt. Derartige hochtensidhaltige waschaktive Zubereitungen werden vorzugsweise mit dem Behandlungsmittel in Mischungsverhältnissen (Verhältnis waschaktive Zubereitung zu Behandlungsmittel) von 20 : 1 bis 1500 : 1, insbesondere von 100 : 1 bis 1000 : 1 behandelt.

...

Bezüglich der einzelnen Bestandteile der vorstehend genannten waschaktiven Zubereitungen gilt im speziellen das folgende:

Aniontenside sind im allgemeinen Tenside vom Sulfonattyp oder vom Sulfatyp. Zu den Sulfatgruppen enthaltenden Tensiden gehören insbesondere Alkylsulfate und die entsprechenden Sulfatierungsprodukte alkoxylierter, insbesondere ethoxylierter, Alkohole. Sulfonatgruppen enthaltende Tenside sind insbesondere Alkylbenzolsulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäureestersalze und  $\alpha$ -Sulfofettsäure-disalze. Die anionischen Tenside liegen üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole und Alkylphenole verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 7 bis 15 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen nichtionischen Tensiden sind aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 6 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkylglykoside beziehungsweise Alkylpolyglykoside, deren Alkylgruppe 8 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 C-Atome aufweist.

Unter Buildersubstanzen werden im allgemeinen neben Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, synthetische Zeolithe und Polycarbonsäuren verstanden. Bevorzugt sind feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen (gemäß den Angaben in der deutschen Patentschrift DE 22 24 837) im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ .

Als (co-)polymere Polycarbonsäuren eignen sich Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 90 % Acrylsäure und 10 % bis 50 % Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Die genannten Säuren werden üblicherweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere der Natriumsalze, eingesetzt.

Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4 144 226 und 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu den Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut.

Geeignete Alkalikomponenten sind Alkalisilikate, insbesondere Natriumsilikate der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  bis  $1 : 3,5$ , vorzugsweise  $1 : 2$  bis  $1 : 3,35$ . Als Alkalikomponenten kommen ferner auch Alkalicarbonat und -hydroxide, insbesondere die Natriumverbindungen, in Frage.

Als Cobuilder können die erfindungsgemäßen Waschmittel Phosphonsäuren enthalten, beispielsweise Aminoalkanphosphonsäuren. Als Aminoalkanphosphonsäuren kommen vorzugsweise Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentrimain-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, zum Beispiel als Hexanatriumsalz der EDTMP beziehungsweise als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Ihr Anteil in den Mitteln, auf freie Säure berechnet, beträgt vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%,

- 15 -

insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Eine weitere geeignete Phosphonsäure ist die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure bzw. das Dinatriumsalz oder das Tetranatriumsalz dieser Säure.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten weiterhin bevorzugt Bleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$ ) und das -monohydrat ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2$ ) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere  $H_2O_2$  liefernde Borate brauchbar, z.B. der Perborax  $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$ . Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ( $Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$ ), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff-- $H_2O_2$ - oder Melamin- $H_2O_2$ -Verbindungen sowie durch persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodekandisäure ersetzt werden.

Um beim Waschen bei Temperaturen unterhalb 80 °C, insbesondere im Bereich von 40 bis 60 °C, eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N, N'-tetraacylierte Diamine, wie N, N, N', N'-Tetraacetyl-ethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride, wie Benzoesäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid und Ester von Polyolen, wie Glucosepentaacetat.

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl eingesetzt werden. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

...

- 16 -

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen und deren Gemisch in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämme oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanz eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Geeignete Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C<sub>12-20</sub>-Fettsäuren und C<sub>2-6</sub>-Diaminen oder von C<sub>12-20</sub>-Alkylaminen und C<sub>2-6</sub>-Dicarbonsäuren abgeleitete Bis-acylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen beziehungsweise aus Bis-acylamiden und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als textilweichmachende Zusätze eignen sich Schichtsilikate aus der Klasse der Bentonite und Smectite, zum Beispiel solche gemäß DE 23 34 899 oder EP 026 529. Geeignet sind ferner synthetische feinteilige Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, wie in DE 35 26 405 näher gekennzeichnet. Der Gehalt an Schichtsilikaten kann beispielsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% betragen.

...

## Beispiele

### Beispiele 1 bis 4

Wie in den Beispielen 1 bis 5 der WO 91/2047 beschrieben, wurde ein granulares Mittel S1 mit einem Schüttgewicht von 813 g/l und der nachstehend angegebenen Zusammensetzung hergestellt. Abweichend vom dortigen Verfahren wurden bei der Knetter-Extruder/Granulierung Stränge mit 1,4 mm Durchmesser extrudiert, zur Granulat-Trocknung wurde ein kontinuierlich betriebener Wirbelschichttrockner eingesetzt und die abschließende Granulat-Siebung erfolgte mit einem Sieb der Maschenweite 2 mm.

#### Zusammensetzung der waschaktiven Zubereitung S1:

24 Gew.-% Tensid (Gemisch aus 21 Gew.-% Aniontensid und 3 Gew.-% Nio-  
tensid),  
21 Gew.-% Zeolith Na-A,  
18 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat,  
13 Gew.-% Natriumcarbonat,  
6 Gew.-% Polycarboxylat (Sokalan<sup>(R)</sup> CP 5, Hersteller BASF),  
3 Gew.-% Natriumsilikat,  
Rest auf 100 Gew.-% Wasser, optischer Aufheller, Entschäumer, Seife.

In einem Rondiergerät (Spheronizer<sup>(R)</sup> RM 400, Hersteller Fa. Schlüter, Neustadt) wurde S1 vorgelegt und 0,6 Gew.-% Calciumstearat (Behandlungsmittel B1), 0,4 Gew.-% amorphe Kieselsäure (Aerosil<sup>(R)</sup> 200, Hersteller Degussa; Behandlungsmittel B2) oder 0,3 Gew.-% hydrophobierte Kieselsäure (Aerosil<sup>(R)</sup> R 972, Hersteller Degussa; Behandlungsmittel B3), jeweils bezogen auf die Menge an S1, aufgebracht (Mischdauer 45 Sekunden). 0,3 Gew.-% geschmolzenes Paraffin (Schmelzbereich 51-53 °C, Hersteller Merck; Behandlungsmittel B4) wurden in einem Rotor-Granulator (GPC6-3, Hersteller Fa. Glatt, Binzen) über einen Düsenkopf auf die Zubereitung S1 aufgebracht. Man erhielt so die Mittel M1 bis M4 mit den in Tabelle 1 angegebenen Schüttgewichten (g/l).

Zur Bestimmung des Einspülverhaltens wurden Bedingungen simuliert, die einer unter kritischen Bedingungen betriebenen Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine entsprechen. In die Versuchsvorrichtung (Zanussi-Einspülrinne) wurden jeweils 100 g Produkt eingegeben, nach einer Ruhezeit von 1 Minute wurden innerhalb von 80 Sekunden 10 Liter Leitungswasser eingespeist. Die Menge des danach verbliebenen Rückstands (in Gramm) ist in Tabelle 1 (Spalte Einspültest) angegeben. Zusätzlich wurde in einem weiteren Test die Auflösegeschwindigkeit untersucht, wobei die Zeit gemessen wurde, innerhalb der sich 90 Gew.-% des Mittels in einem Rührgefäß (jeweils 5 g zu untersuchendes Mittel in 500 g Wasser bei 20 °C, Konzentrationsmessung über die Leitfähigkeit) gelöst hatten. Die ermittelten Werte (in Minuten: Sekunden) sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Mittel	Schüttgewicht	Einspültest	Auflösegeschwindigkeit
S1	813	16,3	2:57
M1	856	7,6	2:49
M2	778	1,0	3:02
M3	843	6,5	3:05
M4	740	0,1	3:03

Man erkennt, daß die Auflösegeschwindigkeiten der erfindungsgemäß modifizierten Mittel M1 bis M4 sich nicht signifikant von der des unbehandelten Ausgangsmaterials S1 unterscheiden, daß aber die Werte für die Einspülbarkeit durch die erfindungsgemäße Behandlung sehr wirksam verbessert werden.

Beispiel 5

Eine waschaktive Zubereitung S2 der gleichen Zusammensetzung wie oben für S1 genannt, wobei allerdings beim Herstellungsverfahren gemäß WO 91/2047 auf die Abpuderung mit Zeolith verzichtet worden war, mit einem Schüttgewicht von 783 g/l wurde in einem Mischer (Atika-Mischer) mit 3 Gew.-% ei-

- 19 -

ner Mischung aus Zeolith Na-A und Kieselsäure (Aerosil<sup>(R)</sup> 200; Gewichtsverhältnis 80:20; Behandlungsmittel B5), bezogen auf die Menge an S2, behandelt. Das entstehende Mittel M5 unterschied sich in seinem Auflösungsverhalten nicht signifikant vom Ausgangsmaterial S2. Zum Vergleich wurde durch Behandeln von S2 mit 3 Gew.-% Zeolith Na-A ein Mittel V1 hergestellt. Zur Prüfung des Einspülverhaltens wurde eine um 5 ° geneigte Rinne mit Halbkugelquerschnitt, in die man 40 g des zu prüfenden Produkts gegeben hatte, mit Wasser aus einem Duschkopf durchströmt (3 Liter kaltes Leitungswasser pro Minute). Gemessen wurde die bis zum völligen Fortspülen benötigte Wassermenge, falls weniger als 1 Minute (entsprechend 3 l) für dieses benötigt wurde. Ansonsten wurde der nach 1 Minute verbleibende Rückstand ausgewogen und der Wert um 30 % vermindert, um die aufgesogene Wassermenge zu berücksichtigen. Aus der zum Einspülen benötigten Wassermenge (in 0,1 Liter) und gegebenenfalls dem ermittelten Rückstand (in Gramm) wurde additiv der Wert R des Einspülwiderstandes (in willkürlichen Einheiten) bestimmt. Je größer dieser Wert R, desto schlechter ist das Einspülverhalten der untersuchten Probe. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 2 Bestimmungen.

Tabelle 2: Einspülwiderstand

Mittel	Einspülwiderstand R
S2	24,5
V1	22,2
M5	4,0

Man erkennt, daß sich durch das Aufbringen von Zeolith das Einspülverhalten nur unwesentlich verbessert (V1 im Vergleich zu S2), während das gleichzeitige Behandeln mit pyrogener Kieselsäure die Einspülbarkeit dramatisch verbessert (M5).

...

Beispiele 6 und 7

Die waschaktive Zubereitung **S2** aus Beispiel 5 wurde in einem Rondiergerät (Spheronizer<sup>(R)</sup> RM 400, Hersteller Fa. Schlüter, Neustadt) wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben mit 1,0 Gew.-% Calciumstearat (Behandlungsmittel **B5**) oder 3 Gew.-% einer Mischung aus Calciumstearat und Zeolith Na-A (Gewichtsverhältnis 1:2; Behandlungsmittel **B6**), jeweils bezogen auf die Menge an **S2**, behandelt (entstehende Mittel **M5** und **M6**). Durch diese Behandlung wurde die Auflösegeschwindigkeit nicht signifikant beeinflusst. Zur Überprüfung der Einspülbarkeitsverbesserung wurden jeweils 80 g der zu testenden Mittel in die Einspülkammer haushaltsüblicher Waschmaschinen (Maschine I: Elektrolux<sup>(R)</sup> Öko 3; Maschine II: Miele Novotronic<sup>(R)</sup> W 717; Maschine III: Quelle Privileg<sup>(R)</sup> 200) gegeben (nasse Kammer), bei einem Wasserdruck von 0,5 bar eingespült (gezogene Wassermenge bei Maschine I: 12,7 l; bei Maschine II: 13,1 l; bei Maschine III: 11,7 l), anschließend der verbliebene feuchte Rückstand ausgewogen und jeweils 30 % als in diesem enthaltenes Wasser abgezogen. Es ergaben sich die in Tabelle 3 angegebenen Rückstandswerte (in Gramm) als Mittelwerte aus 10 Messungen mit den dazugehörigen Schwankungsbreiten als eingeklammerte Werte.

Tabelle 3

Mittel	Schüttgewicht [g/l]	Rückstand in Maschine		
		I	II	III
<b>S2</b>	783	10,7 (1,4)	22,9 (3,6)	14,5 (3,3)
<b>M5</b>	746	1,0 (0,2)	0 (-)	0,7 (0,1)
<b>M6</b>	756	1,7 (0,3)	0 (-)	1,0 (0,3)

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer waschaktiven Zubereitung in Pulver- oder Granulatform mit hohem Schüttgewicht und verbessertem Einspülverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein vorgefertigtes waschaktives Pulver oder Granulat mit einem Schüttgewicht über 500 g/l unter Mischen mit einer flüssigen oder festen, hydrophoben und/oder wasserunlöslichen Komponente, welche kein Zeolith ist, in Kontakt bringt, wobei das Gewichtsverhältnis von vorgefertigtem Pulver zu flüssigem oder festem, hydrophobem und/oder wasserunlöslichem Behandlungsmittel zwischen 20 : 1 und 2000 : 1 eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsmittel aus der Gruppe umfassend Paraffine, inerte Siloxane, Fettsäuren und deren Salze, langkettige Alkohole, welche auch alkoxyliert oder sulfatiert sein können, Kieselsäuren, anorganische anionische Schichtverbindungen, anorganische kationische Schichtverbindungen sowie deren Gemische ausgewählt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Behandlungsmittel hydrophobierte Kieselsäure, hydrophobiertes Schichtsilikat, hydrophobierter Hydrotalcit oder ein Gemisch aus diesen eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von vorgefertigtem Pulver zu Behandlungsmittel zwischen 25 : 1 und 1000 : 1, insbesondere zwischen 100 : 1 und 500 : 1 liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsmittel, insbesondere in fester Form, in Mischung mit feinteiligem Zeolith Na-A eingesetzt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Zeolith zu Behandlungsmittel 99:1 bis 25:75, insbesondere 95 : 5 bis 20 : 80 beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als vorgefertigtes waschaktives Pulver oder Granulat ein Waschmittel mit einem Schüttgewicht von 700 g/l bis 1200 g/l, insbesondere 800 g/l bis 1000 g/l eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als vorgefertigte waschaktive Zubereitung ein durch Sprühtrocknung und gegebenenfalls anschließende Nachverdichtung hergestelltes Waschmittelvorprodukt oder dessen Abmischung mit weiteren, insbesondere nicht sprühtrockenbaren Waschmittelbestandteilen eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als vorgefertigte waschaktive Zubereitung ein durch strangförmiges Verpressen eines homogenen Vorgemisches, das gegebenenfalls unter Zusatz eines Plastifiziermittels erfolgen kann, über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät hergestelltes Waschmittel, Waschmittelvorprodukt oder dessen Abmischung mit weiteren Waschmittelbestandteilen eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der flüssigen oder festen, hydrophoben und/oder wasserunlöslichen Komponente in dem Rondiergerät, als welches vorzugsweise ein Spheronizer eingesetzt wird, erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von in der waschaktiven Zubereitung enthaltenem Tensid zu Behandlungsmittel 10 : 1 bis 200 : 1, insbesondere 30 : 1 bis 120 : 1 beträgt.
11. Granuliertes festes Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend
  - 5 bis 40 Gew.-% Aniontensid,
  - 1 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
  - 10 bis 65 Gew.-% Builder,

bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalikomponente,  
bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% Cobuilder,  
bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Bleichmittel,  
bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator,  
bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkalisilikat,  
0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer Substanz aus der Gruppe der Schaum-inhibitoren, Schaumverstärker, Textilweichmacher, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufheller, Farbstoffe, Stellmittel, Füllmittel, und  
1 bis 20 Gew.-% Wasser,  
hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Kornoberfläche die flüssige oder feste, hydrophobe und/oder wasserunlösliche Komponente in einer Menge von 1 Gewichtsteil auf 25 bis 1 200, insbesondere 100 bis 1 000 Gewichtsteile granuliertes Wasch-oder Reinigungsmittel enthält.

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es
- 5 bis 35 Gew.-% anionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Olefinsulfonate und/oder Fettsäurealkylestersulfate,
  - 1 bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylpolyethylenglykolether, Nonylphenolpolyethylenglykolether und/oder Alkylpolyglykoside,
  - 20 bis 50 Gew.-% Zeolith NaA,
  - bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat,
  - bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% Polycarbonsäure,
  - 13 bis 25 Gew.-% Bleichmittel,
  - 1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator,
  - bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat,
  - 0,1 bis 3,5 Gew.-% Schauminhibitor und
  - 1 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Textilweichmacher, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, optischen Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe, Formulierungshilfsmittel oder Stellmittel enthält.

13. Waschaktive Zubereitung, enthaltend mindestens 12 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und insbesondere 40 Gew.-% bis 85 Gew.-% Aniontensid und gegebenenfalls nichtionisches Tensid von 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere in solchen Mengen, daß das Gewichtsverhältnis von Aniontensid zu nichtionischem Tensid 10 : 1 bis 1 : 3 beträgt, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Kornoberfläche die flüssige oder feste, hydrophobe und/oder wasserunlösliche Komponente in einer Menge von 1 Gewichtsteil auf 100 bis 1000 Gewichtsteile Waschmittelvorprodukt enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht zwischen 700 g/l und 1200 g/l, insbesondere von 800 g/l bis 1000 g/l aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No  
PCT/EP 93/01615

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 5 C11D17/06 C11D11/00 C11D11/02

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 5 C11D

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,A,41 23 195 (HENKEL) 14 January 1993 cited in the application see the whole document ---	1,2,4, 10-14
X	EP,A,0 360 330 (UNILEVER) 28 March 1990  see claims; examples ---	1,2,4,7, 11,13,14
X	EP,A,0 337 330 (HENKEL) 18 October 1989  see claims 1-3; examples ---	1,2,5,7, 11-14
A	EP,A,0 229 671 (KAO CORP.) 22 July 1987  see page 36, line 1 - page 37, line 2; example 1; table 2 ---	1,5,7, 11-14
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 1993

Date of mailing of the international search report

- 31. 11. 93

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

GRITTERN, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 93/01615

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 340 013 (UNILEVER) 2 November 1989  see column 4, line 25 - line 48; claims 7-15; examples  ---	1,5,7, 11-14
A	GB,A,2 005 715 (COLGATE-PALMOLIVE) 25 April 1979 see the whole document  ---	1,2,5,7
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-17093A ANONYMOUS 'High density granular detergent composition' see abstract  -----	1,2,4,11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/01615

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4123195	14-01-93	WO-A- 9301268	21-01-93
EP-A-0360330	28-03-90	AU-B- 623682 AU-A- 4167089	21-05-92 29-03-90
EP-A-0337330	18-10-89	DE-A- 3812530 JP-A- 1311200 US-A- 5149455	26-10-89 15-12-89 22-09-92
EP-A-0229671	22-07-87	JP-B- 1010039 JP-C- 1743900 JP-A- 62167398 JP-B- 1010040 JP-C- 1707433 JP-A- 62167399 JP-C- 1709759 JP-B- 3072120 JP-A- 62253699 US-A- 4869843	21-02-89 15-03-93 23-07-87 21-02-89 27-10-92 23-07-87 11-11-92 15-11-91 05-11-87 26-09-89
EP-A-0340013	02-11-89	AU-B- 621611 AU-A- 3375089 JP-A- 1318097	19-03-92 02-11-89 22-12-89
GB-A-2005715	25-04-79	US-A- 4264464 AU-B- 525396 AU-A- 4017778 BE-A- 871082 CA-A- 1128398 CH-A- 645667 DE-A, C 2843390 FR-A, B 2405294 GB-A, B 2082620 NL-A- 7810122 SE-B- 444815 SE-A- 7810337 AT-B- 384436 CA-A- 1124158 US-A- 4399048 US-A- 4406808	28-04-81 04-11-82 03-04-80 01-02-79 27-07-82 15-10-84 19-04-79 04-05-79 10-03-82 10-04-79 12-05-86 07-04-79 10-11-87 25-05-82 16-08-83 27-09-83

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 93/01615

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 5 C11D17/06 C11D11/00 C11D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 5 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,A,41 23 195 (HENKEL) 14. Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2,4, 10-14
X	EP,A,0 360 330 (UNILEVER) 28. März 1990  siehe Ansprüche; Beispiele ---	1,2,4,7, 11,13,14
X	EP,A,0 337 330 (HENKEL) 18. Oktober 1989  siehe Ansprüche 1-3; Beispiele ---	1,2,5,7, 11-14
A	EP,A,0 229 671 (KAO CORP.) 22. Juli 1987  siehe Seite 36, Zeile 1 - Seite 37, Zeile 2; Beispiel 1; Tabelle 2 ---	1,5,7, 11-14
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 5. 11. 93

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

GRITTERN, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 340 013 (UNILEVER) 2. November 1989  siehe Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 48; Ansprüche 7-15; Beispiele ---	1,5,7, 11-14
A	GB,A,2 005 715 (COLGATE-PALMOLIVE) 25. April 1979 siehe das ganze Dokument ---	1,2,5,7
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-17093A ANONYMOUS 'High density granular detergent composition' siehe Zusammenfassung -----	1,2,4,11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4123195	14-01-93	WO-A- 9301268	21-01-93
EP-A-0360330	28-03-90	AU-B- 623682 AU-A- 4167089	21-05-92 29-03-90
EP-A-0337330	18-10-89	DE-A- 3812530 JP-A- 1311200 US-A- 5149455	26-10-89 15-12-89 22-09-92
EP-A-0229671	22-07-87	JP-B- 1010039 JP-C- 1743900 JP-A- 62167398 JP-B- 1010040 JP-C- 1707433 JP-A- 62167399 JP-C- 1709759 JP-B- 3072120 JP-A- 62253699 US-A- 4869843	21-02-89 15-03-93 23-07-87 21-02-89 27-10-92 23-07-87 11-11-92 15-11-91 05-11-87 26-09-89
EP-A-0340013	02-11-89	AU-B- 621611 AU-A- 3375089 JP-A- 1318097	19-03-92 02-11-89 22-12-89
GB-A-2005715	25-04-79	US-A- 4264464 AU-B- 525396 AU-A- 4017778 BE-A- 871082 CA-A- 1128398 CH-A- 645667 DE-A, C 2843390 FR-A, B 2405294 GB-A, B 2082620 NL-A- 7810122 SE-B- 444815 SE-A- 7810337 AT-B- 384436 CA-A- 1124158 US-A- 4399048 US-A- 4406808	28-04-81 04-11-82 03-04-80 01-02-79 27-07-82 15-10-84 19-04-79 04-05-79 10-03-82 10-04-79 12-05-86 07-04-79 10-11-87 25-05-82 16-08-83 27-09-83