

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/36579 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00, 3/39, 3/40, 3/42
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11003
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. November 2000 (08.11.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 54 959.1 16. November 1999 (16.11.1999) DE
- (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder: RÄHSE, Wilfried; Bahlenstr. 168, 40589 Düsseldorf (DE). LARSON, Bernd; Im Tenholt 64, 41812 Erkelenz (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:**
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATED PARTICULATE PEROXO COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: UMHÜLLTE TEILCHENFÖRMIGE PEROXOVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to single- or multi-layered coated particulate peroxo compounds, comprising a core made from one or several peroxo compounds and a coating made from mainly inorganic compounds. Said compounds are characterised in that the core, or the coating contains one or several colouring agents. The particles are coloured and are particularly suitable for incorporation in solid washing and cleaning agents, in order to introduce into said agents a further coloured component.

(57) Zusammenfassung: Es werden ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen mit einem Kern aus einer oder mehrerer Peroxoverbindungen und einer Umhüllung aus überwiegend anorganischen Verbindungen beansprucht, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Kern oder die Umhüllung einen oder mehrere Farbstoffe enthält. Die Teilchen sind farbig und eignen sich insbesondere dazu, in feste Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet zu werden, um in diese eine weitere farbige Komponente einzubringen.



WO 01/36579 A1

Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen mit einem Kern aus einer oder mehrerer Peroxoverbindungen und einer Umhüllung aus anorganischen Salzen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser teilchenförmige Verbindungen.

Peroxoverbindungen, insbesondere Percarbonate und Perborate, finden als Aktivsauerstoffkomponente in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln Verwendung. Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität insbesondere des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung sowie in Gegenwart verschiedener Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten werden die Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumpercarbonat, gegen den Verlust an Aktivsauerstoff stabilisiert. Ein wesentliches Prinzip zur Stabilisierung besteht darin, die Teilchen der Peroxoverbindungen mit einer Hülle aus stabilisierend wirkenden Komponenten zu umgeben.

In der DE-OS-24 17 572 wird ein Verfahren zum Stabilisieren von teilchenförmigen Peroxoverbindungen, insbesondere den Persalzen von Alkalimetallen, durch Ausbilden einer Hüllschicht offenbart. Als Hüllsubstanz wird ein Gemisch verwendet, das durch Kristallisation eines Natriumcarbonats mit anderen Mineralsalzen, wie Natriumdicarbonat und/oder Natriumsulfat gebildet wird.

Aus der DE-OS 26 51 442 sind Natriumpercarbonat-Partikel bekannt, die aus einem Natriumpercarbonatkern und einer Umhüllung aus entwässertem Natriumperborat bestehen.

In den europäischen Patenten beziehungsweise Patentanmeldungen EP 0 567 140 B1, EP 0 592 969 B1, EP 0 623 553 A1, EP 0675 851 B1 und EP 0 710 215B1 werden weitere umhüllte Natriumpercarbonatpartikel beschrieben, die verschiedene Beschichtungssysteme auf anorganischen Substanzen enthalten, insbesondere aus Silikaten, Alkali- und Erdalkalisalzen.

Auch wenn das Verbessern der Wasch- und Reinigungsaktivität der Mittel sowie deren Lagerstabilität ein vorrangiges Ziel bei der Entwicklung neuer Wasch- und Reinigungsmittel ist, so finden in zunehmendem Maße auch die ästhetischen Aspekte Berücksichtigung. Die Mittel, die z.B. als Pulver oder in kompaktierter Form, als Granulate oder Extrudate oder auch als Formkörper (Tabletten) vorliegen, werden häufig als mehrfarbige Produkte hergestellt.

Die Peroxoverbindungen werden insbesondere bei der Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln als Zusatzkomponenten zu den anderen Bestandteilen als fertige Granulate zugemischt. Für Komponenten, die zugemischt werden können, ist es besonders erwünscht, wenn man dadurch einen weiteren farbigen Bestandteilkomponente in das Wasch- und Reinigungsmittel einarbeiten kann. Die bekannten teilchenförmigen Peroxoverbindungen sind bis jetzt jedoch nur in ihrer Eigenfarbe bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, farbige ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen zur Verfügung zu stellen, die als farbige Zumischkomponente für teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel geeignet sind.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass, wenn man bei der Herstellung von teilchenförmigen Peroxoverbindungen, die durch eine oder mehrere Umhüllungen stabilisiert werden, diese Umhüllungen mit einem oder mehreren Farbstoffen versehen werden, oder die fertig umhüllten Teilchen mit einem Farbstoff beaufschlagt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen mit einem Kern aus einer oder mehrerer Peroxoverbindungen und einer Umhüllung aus überwiegend anorganischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern und/oder die Umhüllung einen oder mehrere Farbstoffe enthalten.

Als Färbemittel, die in den erfindungsgemäßen teilchenförmigen Peroxoverbindungen enthalten oder darauf aufgebracht sein können, sind alle Färbemittel geeignet, die im

Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sogenannten Blautönern.

Bevorzugte Farbstoffe besitzen eine hohe Lagerstabilität und sind unempfindlich gegenüber den Inhaltsstoffen der Mittel sowie gegen Licht und weisen keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten, wie Textilfasern oder Geschirrtellen auf, um diese Substrate nicht anzufärben.

Es haben sich Farbstoffe als besonders geeignet erwiesen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur flüssigen organischen Substanzen löslich oder suspendierbar sind.

Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosfarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel können Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz kommen.

Weitere geeignete Färbemittel sind **Ponceau 4R** (CAS-Nr. 2611-82-7, CI 16255), **Allura Red 40** (CAS-Nr. 25956-17-6, CI 16035), **Aluminium Rot RLW** (CI Mordant Red 83), **Supranol® Rot GW** (CAS-Nr. 61901-44-8), **Basantol® Rot 310** (CAS-Nr. 61951-36-8), **Basacid® Grün 970** (CAS-Nr. 19381-50-1), **Supranol® Grün 6 GW** (Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitung mit Acid Green 81), **Supranol® Grün BW** (Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitung mit Acid Green 84), **Ultramarinblau-6394** (CAS-Nr. 57455-37-5, CI 77007), **Acid Yellow 17** (CAS-Nr. 6359-98-4, CI 18965), **Acid Yellow 23** (CAS-Nr. 1934-21-0, CI 19140).

Ebenfalls geeignet sind die als optische Aufheller bekannten Substanzen, deren Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln aus dem Stand der Technik bekannt ist. Hierbei

handelt es sich um organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Sie gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an, der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-, Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in **G. Jakobi, A.Löhr „Detergents and Textile Washing“, VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100**, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-styryl)-diphenyls.

Die Farbstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,15 Gew.-%, berechnet als trockener Feststoff und bezogen auf das Gewicht der Umhüllung, aufgebracht werden

Beispiele für Peroxoverbindungen sind insbesondere die Percarbonate, Perborate, Perpyrophosphate, Pertripolyphosphate, Persilikate, Peroxymonosulfate und deren beliebige Gemische. Diese Verbindungen liegen in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze vor. Ferner geeignete Peroxoverbindungen sind Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Eine besonders bevorzugte Peroxoverbindung ist Natriumpercarbonat.

Als Hüllmaterialien können beliebige anorganische Substanzen ausgewählt werden, die dazu geeignet sind, auf die teilchenförmigen Peroxoverbindungen aufgebracht zu werden und stabilisierend auf die Peroxoverbindungen wirken, d.h. deren Aktivsauerstoffgehalt nicht wesentlich mindern. Beispiele für Hüllmaterialien sind Alkalisalze, insbesondere Natriumhalogenide, Natriumcarbonate, wie Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat, die Sulfate, Erdalkalisalze, wie Magnesiumsalze, insbesondere Magnesiumsulfat, Alkalisilikate, insbesondere Natriumorthosilikat, Natriummetasilikat und Wasserglas, Borverbindungen wie Borsäure,

Borate und entwässertes Perborat sowie beliebige Gemische der voranstehend genannten Verbindungen. Spezielle Beispiele für Hüllmaterialien sind ein Cokristallisat aus Natriumcarbonat mit anderen Mineralsalzen wie Natriumbicarbonat und/oder Natriumsulfat, ein Gemisch aus entwässertem Natriumperborat und einem Natriumsilikat, wie Natriummetasilikat, Natriumdisilikat und Natriumorthosilikat, ein Gemisch aus Borsäure oder Boraten und Alkaliverbindungen, wie Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat, ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Natriumchlorid, das aus einer Mutterlauge entsteht, wie sie bei der Herstellung von Natriumpercarbonat durch Umsetzung einer wässrigen Lösung oder Suspension von Natriumcarbonat mit einer Wasserstoffperoxidlösung in Gegenwart von zum Aussalzen ausreichenden Mengen Natriumchlorid und gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen anfällt, eine wässrige Lösung von Borsäure in einem Alkalimetasilikat, ein Gemisch aus einer wässrigen Silikatlösung und einer gemischten Lösung von Magnesiumsulfat, Alkalisulfat und Alkalibicarbonat sowie ein Gemisch aus Natriumcarbonat und einer Magnesiumverbindung, wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid oder einem Magnesiumcarboxylat einer C₁-C₄-Carbonsäure.

Üblicherweise wird die Umhüllung in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Peroxoverbindung, aufgebracht.

Der Umhüllung können zusätzlich Hilfsstoffe enthalten, d.h. solche Substanzen, die die Stabilität der Peroxoverbindungen oder deren Verarbeitbarkeit bzw. die Schmelze verbessern. Beispiele für Hilfsstoffe sind Natriumpolyphosphate, Natriumcarboxylate, Natriumsilikate, Phosphonsäuren und deren Salze.

Die Umhüllung kann ein- oder mehrschichtig sein. Besteht die Umhüllung aus einer Schicht, so kann sie einen oder mehrere der zuvor genannten Hüllmaterialien beinhalten. Besteht die Umhüllung aus zwei oder mehr Schichten, so kann jede Schicht aus unterschiedlichen Hüllmaterialien bestehen. Sowohl bei der einschichtigen als auch der mehrschichtigen Umhüllung können die Umhüllungssubstanzen in Abhängigkeit von der gewünschten Stabilisatorwirkung auf die Peroxoverbindung beliebig ausgewählt werden. Gegebenenfalls können auch zusätzliche Stabilisatoren zugesetzt werden.

Die Farbstoffe können in beliebiger Weise in die teilchenförmigen Peroxoverbindungen ein- oder aufgebracht oder in die Umhüllungsschicht eingearbeitet werden.

Beispielsweise ist es möglich, den Farbstoff bei der Herstellung der Peroxoverbindung, sofern er die Stabilität und das Herstellungsverfahren nicht beeinträchtigt, direkt zuzusetzen, oder den Farbstoff als separate Schicht entweder direkt auf die Peroxoverbindung oder auf die aufgebraute Umhüllungsschicht aufzubringen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Farbstoff in die Umhüllung eingebracht und ist daher Bestandteil dieser Umhüllung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Peroxoverbindungen eine zweischichtige Umhüllung auf, worin zunächst eine Umhüllung in einer Menge aufgebracht wird, dass diese erste Schicht 20 bis 70 % der gesamten Umhüllung umfaßt und anschließend eine zweite Schicht aufgebracht wird, die die Farbstoffe und gegebenenfalls weitere Substanzen, insbesondere organische Verbindungen, zur Verstärkung der Farbintensität enthalten.

Als Beispiele für Farbverstärker können Glycerin, Glyceride, nichtionische Tenside, insbesondere hydrophobe nichtionische Tenside, Fettalkohle, Fettsäureester, Fette, Öle, Waches, Parfümöle usw. genannt werden.

Die erfindungsgemäßen umhüllten teilchenförmigen Peroxoverbindungen werden nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt, indem man die teilchenförmigen Peroxoverbindungen üblicherweise mit den Umhüllungssubstanzen, welche in der Regel eine wässrige Lösung oder Suspension der Bestandteile dieser Substanzen darstellt, behandelt und anschließend trocknet. Dabei kann man beispielsweise die Teilchen der Peroxoverbindungen mit dem wässrigen Umhüllungsmaterial in einem Mischer vermischen und anschließend die so behandelten Teilchen trocknen, oder man kann in ebenfalls bekannter Weise das wässrige Beschichtungsmittel in einem mit Warmluft durchströmten Wirbelschichttrockner auf die Partikel aufsprühen, wobei gleichzeitig eine Trocknung stattfindet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß umhüllten teilchenförmigen Peroxoverbindungen in einer Wirbelschicht werden die in der Wirbelschicht befindlichen zu umhüllenden Teilchen unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur von 30 bis 100°C mit dem Umhüllungsmaterial besprüht und gleichzeitig oder anschließend getrocknet.

Werden mehrere Schichten aufgebracht, so werden die wässrigen Lösungen oder Dispersionen der Umhüllungsmaterialien hintereinander aufgesprüht.

Die erfindungsgemäß hergestellten farbigen umhüllten teilchenförmigen Peroxoverbindungen eignen sich besonders zur Weiterverarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere in pulverförmigen, granularen, extrudierten oder tablettierten Mitteln.

Für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln werden vorzugsweise teilchenförmige Peroxoverbindungen eingesetzt, die Kugelform und einen Durchmesser von 0,8 mm bis 3,0 mm, insbesondere von 1,4 bis 2,5 mm aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden umhüllte Peroxoverbindungen eingesetzt, die zwei unterscheidbare Teilchengrößenverteilungen aufweisen, wobei die erste Teilchengrößenverteilung einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,8 mm bis 1,4 mm und die zweite Teilchengrößenverteilung von 1,5 bis 2,5 mm beträgt.

Ein weiterer Gegenstand sind Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Tenside, Bleichmittel und ggf. weitere übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass das als Bleichmittel die oben beschriebenen ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen mit einem Kern aus einer oder mehrerer Peroxoverbindungen und einer Umhüllung aus anorganischen Verbindungen enthalten sind.

In derartigen Mitteln liegen die teilchenförmigen Peroxoverbindungen in Mengen bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 18 Gew.-% vor. Sie bringen in die Mittel eine weitere farbige Komponente ein, was den ästhetischen Gesamteindruck beträchtlich erhöht.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Tenside, z. B. nichtionische, anionische und amphotere Tenside, und Bleichmittel sowie ggf. weitere übliche Inhaltsstoffe.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der

Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

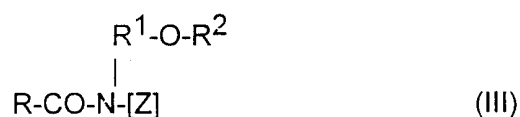
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Die Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln insgesamt in einer Menge von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

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

Als Aik(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-

Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

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

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

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-

44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12) sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA). Derartige Bleichaktivatoren können in üblichen Mengenbereichen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten sein.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

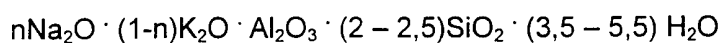
Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Builder, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Letztere sind insbesondere in Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt einzusetzende Gerüststoffe.

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

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene

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

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



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von

Pentatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$

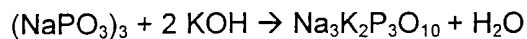
(Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536\text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56\text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534\text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836\text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33\text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$ mit $n=3$. In

100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der

Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

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

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

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

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

Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen

2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

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

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

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

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

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um

Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, wobei ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt besonders vorteilhaft sein kann.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der

neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel kann als weitere übliche Inhaltsstoffe insbesondere Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Oxidasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Tensidmischungen vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen

Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden.

Neben den Tensiden, Bleichmitteln und Gerüststoffen kann in Waschmitteln eine Vielzahl von Verbindungen eingesetzt werden, beispielhaft seien hier Schauminhibitoren, Phosphonate, Enzyme sowie optische Aufheller genannt.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-4-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-4-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-4-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Wird das erfindungsgemäße Mittel als sogenanntes Universalwaschmittel eingesetzt enthält es vorzugsweise von 3 bis 30 Gew.-% anionische Tenside, 2 bis 20 Gew.-% nichtionische Tenside, 10 bis 50 Gew.-% Buildermaterialien, 5 bis 25 Gew.-% Bleichmittel, 1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivatoren, 0,3 bis 3 Gew.-% Enzyme, 0,3 bis 8 Gew.-% Cobuilder und 0,1 bis 6 Gew.-% Entschäumer.

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen mit einem Kern aus einer oder mehrerer Peroxoverbindungen und einer Umhüllung aus überwiegend anorganischen Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kern und/oder die Umhüllung einen oder mehrere Farbstoffe enthalten.
2. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus anionischen Nitrosfarbstoffen, wie Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0), **Ponceau 4R** (CAS-Nr. 2611-82-7, CI 16255), **Allura Red 40** (CAS-Nr. 25956-17-6, CI 16035), **Aluminium Rot RLW** (CI Mordant Red 83), **Supranol® Rot GW** (CAS-Nr. 61901-44-8), **Basantol® Rot 310** (CAS-Nr. 61951-36-8), **Basacid® Grün 970** (CAS-Nr. 19381-50-1), **Supranol® Grün 6 GW** (Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitung mit Acid Green 81), **Supranol® Grün BW** (Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitung mit Acid Green 84), **Ultramarinblau-6394** (CAS-Nr. 57455-37-5, CI 77007), **Acid Yellow 17** (CAS-Nr. 6359-98-4, CI 18965), **Acid Yellow 23** (CAS-Nr. 1934-21-0, CI 19140) sowie optische Aufheller.
3. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbstoffe in einer Menge von 0,001 bis 0,15 Gew.-%, berechnet als trockener Feststoff und bezogen auf das Gewicht der Umhüllung, aufgebracht werden.
4. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxoverbindung ausgewählt ist aus Percarbonaten, Perboraten, Perpyrophosphaten, Pertripolyphosphaten, Persilikaten, Peroxymonosulfaten, Citratperhydraten sowie H₂O₂ liefernden

persauren Salzen oder Persäuren, wie Perbenzoaten, Peroxophthalaten, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure und deren beliebigen Gemischen.

5. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxoverbindungen Natriumpercarbonat ist.
6. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umhüllung Verbindungen enthält, die ausgewählt sind Alkalisalzen, insbesondere Natriumhalogeniden, Natriumcarbonaten, wie Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat, Alkalisulfaten, Erdalkalisalzen, wie Magnesiumsalzen, insbesondere Magnesiumsulfat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumorthosilikat, Natriummetasilikat und Wasserglas, Borverbindungen, wie Borsäure, Boraten und entwässerten Perboraten sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.
7. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hüllmaterialien ausgewählt sind aus einem Cokristallat aus Natriumcarbonat mit anderen Mineralsalzen wie Natriumbicarbonat und/oder Natriumsulfat, einem Gemisch aus entwässertem Natriumperborat und einem Natriumsilikat, wie Natriummetasilikat, Natriumdisilikat und Natriumorthosilikat, einem Gemisch aus Borsäure oder Boraten und Alkaliverbindungen, wie Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat, einem Gemisch aus Natriumcarbonat und Natriumchlorid, das aus einer Mutterlauge entsteht, wie sie bei der Herstellung von Natriumpercarbonat durch Umsetzung einer wässrigen Lösung oder Suspension von Natriumcarbonat mit einer Wasserstoffperoxidlösung in Gegenwart von zum Aussalzen ausreichenden Mengen Natriumchlorid und gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen anfällt, einer wässrigen Lösung von Borsäure in einem Alkalimetasilikat, einem Gemisch aus einer wässrigen Silikatlösung und einer gemischten Lösung von Magnesiumsulfat, Alkalisulfat und Alkalibicarbonat sowie einem Gemisch aus Natriumcarbonat und einer Magnesiumverbindung, wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid oder einem Magnesiumcarboxylat einer C₁-C₄-Carbonsäure.

8. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Hilfsstoffe ausgewählt aus Natriumpolyphosphaten, Natriumcarboxylaten, Natriumsilikaten, Phosphonsäuren und deren Salzen enthalten sind.
9. Umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxoverbindungen Kugelform aufweisen und einen Durchmesser von 0,8 mm bis 3,0 mm, insbesondere von 1,4 bis 2,5 mm aufweisen.
10. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrschichtig umhüllten teilchenförmigen Peroxoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die teilchenförmigen Peroxoverbindungen mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion der Umhüllungssubstanzen behandelt und die so behandelten Teilchen getrocknet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umhüllungssubstanzen in einer Wirbelbettapparatur aufgebracht werden.
12. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Tenside, Bleichmittel und ggf. weitere übliche Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet, dass** das als Bleichmittel ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen mit einem Kern aus einer oder mehrerer Peroxoverbindungen und einer Umhüllung aus anorganischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthalten sind.
13. Mittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die ein- oder mehrschichtig umhüllte teilchenförmige Peroxoverbindungen von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die fertigen Mittel, enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Universalwaschmittel ist und von 3 bis 30 Gew.-% anionische Tenside, 2 bis 20 Gew.-% nichtionische Tenside, 10 bis 50 Gew.-% Buildermaterialien, 5 bis 25 Gew.-% Bleichmittel, 1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivatoren, 0,3 bis 3 Gew.-% Enzyme, 0,3 bis 8 Gew.-% Cobuilder und 0,1 bis 6 Gew.-% Entschäumer enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/11003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D17/00 C11D3/39 C11D3/40 C11D3/42

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 7 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)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X A	WO 00 17309 A (PROCTER & GAMBLE) 30 March 2000 (2000-03-30) example 1 page 7, line 28 -page 8, line 20 page 17, line 21 -page 18, line 9 ---	1, 2, 4-6, 10-13 3, 7, 9, 14
P, A	WO 00 53719 A (PROCTER & GAMBLE) 14 September 2000 (2000-09-14) page 8, line 22 -page 9, line 15 claims 1-8 ---	1-14
A	US 3 058 916 A (SINNER H. AND FRIES W.) 6 October 1962 (1962-10-06) claims examples column 2, line 69 -column 3, line 11 --- -/--	1-4

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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March 2001

Date of mailing of the international search report
05/04/2001

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
Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/11003

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 346 680 A (ROESLER RICHARD ET AL) 13 September 1994 (1994-09-13) the whole document ---	1,3-14
A	GB 1 466 799 A (INTEROX) 9 March 1977 (1977-03-09) the whole document ---	1,3-7, 9-14
A	DE 26 51 442 A (DEGUSSA) 8 June 1978 (1978-06-08) the whole document ---	1,3-7, 9-14
A	EP 0 487 256 A (KAO CORP) 27 May 1992 (1992-05-27) the whole document ---	1,3-7, 9-14
A	EP 0 623 553 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 9 November 1994 (1994-11-09) the whole document -----	1,3-7, 9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0017309 A	30-03-2000	AU 9576798 A	10-04-2000
WO 0053719 A	14-09-2000	AU 3729800 A	28-09-2000
US 3058916 A	06-10-1962	BE 558611 A CH 354538 A DE 1054198 B FR 1177905 A GB 811028 A NL 217036 A	31-05-1961 30-04-1959
US 5346680 A	13-09-1994	DE 4326804 A AT 135329 T CA 2108513 A DE 59301882 D DK 592969 T EP 0592969 A ES 2085089 T JP 6340403 A	21-04-1994 15-03-1996 17-04-1994 18-04-1996 01-04-1996 20-04-1994 16-05-1996 13-12-1994
GB 1466799 A	09-03-1977	LU 67482 A LU 68831 A AU 6762374 A BE 813645 A BR 7403188 A CH 586160 A DE 2417572 A ES 425334 A FR 2226460 A IT 1009862 B JP 1207098 C JP 50121174 A JP 58024361 B SE 414646 B US 4105827 A ZA 7402114 A	21-11-1974 20-08-1975 09-10-1975 14-10-1974 30-12-1975 31-03-1977 14-11-1974 01-06-1976 15-11-1974 20-12-1976 11-05-1984 22-09-1975 20-05-1983 11-08-1980 08-08-1978 26-03-1975
DE 2651442 A	08-06-1978	AT 356064 B AT 803577 A BE 860762 A CA 1100827 A CH 636828 A DD 132857 A ES 463757 A FR 2379474 A FR 2379475 A FR 2379476 A GB 1563458 A IT 1091037 B JP 56155003 A JP 53060895 A JP 60046043 B PL 201996 A PT 67201 A,B SE 429329 B SE 7710931 A SU 1060100 A US 4156039 A	10-04-1980 15-09-1979 10-05-1978 12-05-1981 30-06-1983 15-11-1978 01-06-1978 01-09-1978 01-09-1978 01-09-1978 26-03-1980 26-06-1985 01-12-1981 31-05-1978 14-10-1985 19-06-1978 01-11-1977 29-08-1983 12-05-1978 07-12-1983 22-05-1979

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2651442 A		YU 256477 A	28-02-1983
EP 0487256 A	27-05-1992	JP 2636496 B JP 4187508 A DE 69117666 D DE 69117666 T ES 2085971 T US 5366655 A	30-07-1997 06-07-1992 11-04-1996 10-10-1996 16-06-1996 22-11-1994
EP 0623553 A	09-11-1994	DE 69404543 D DE 69404543 T JP 7017710 A US 5462804 A JP 7017703 A JP 7069606 A	04-09-1997 04-12-1997 20-01-1995 31-10-1995 20-01-1995 14-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D17/00 C11D3/39 C11D3/40 C11D3/42

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X A	WO 00 17309 A (PROCTER & GAMBLE) 30. März 2000 (2000-03-30) Beispiel 1 Seite 7, Zeile 28 -Seite 8, Zeile 20 Seite 17, Zeile 21 -Seite 18, Zeile 9 ---	1,2,4-6, 10-13 3,7,9,14
P,A	WO 00 53719 A (PROCTER & GAMBLE) 14. September 2000 (2000-09-14) Seite 8, Zeile 22 -Seite 9, Zeile 15 Ansprüche 1-8 ---	1-14
A	US 3 058 916 A (SINNER H. AND FRIES W.) 6. Oktober 1962 (1962-10-06) Ansprüche Beispiele Spalte 2, Zeile 69 -Spalte 3, Zeile 11 --- -/--	1-4

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Neys, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 346 680 A (ROESLER RICHARD ET AL) 13. September 1994 (1994-09-13) das ganze Dokument ----	1,3-14
A	GB 1 466 799 A (INTEROX) 9. März 1977 (1977-03-09) das ganze Dokument ----	1,3-7, 9-14
A	DE 26 51 442 A (DEGUSSA) 8. Juni 1978 (1978-06-08) das ganze Dokument ----	1,3-7, 9-14
A	EP 0 487 256 A (KAO CORP) 27. Mai 1992 (1992-05-27) das ganze Dokument ----	1,3-7, 9-14
A	EP 0 623 553 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 9. November 1994 (1994-11-09) das ganze Dokument -----	1,3-7, 9-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/11003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0017309 A	30-03-2000	AU 9576798 A	10-04-2000
WO 0053719 A	14-09-2000	AU 3729800 A	28-09-2000
US 3058916 A	06-10-1962	BE 558611 A	
		CH 354538 A	31-05-1961
		DE 1054198 B	
		FR 1177905 A	30-04-1959
		GB 811028 A	
		NL 217036 A	
US 5346680 A	13-09-1994	DE 4326804 A	21-04-1994
		AT 135329 T	15-03-1996
		CA 2108513 A	17-04-1994
		DE 59301882 D	18-04-1996
		DK 592969 T	01-04-1996
		EP 0592969 A	20-04-1994
		ES 2085089 T	16-05-1996
		JP 6340403 A	13-12-1994
GB 1466799 A	09-03-1977	LU 67482 A	21-11-1974
		LU 68831 A	20-08-1975
		AU 6762374 A	09-10-1975
		BE 813645 A	14-10-1974
		BR 7403188 A	30-12-1975
		CH 586160 A	31-03-1977
		DE 2417572 A	14-11-1974
		ES 425334 A	01-06-1976
		FR 2226460 A	15-11-1974
		IT 1009862 B	20-12-1976
		JP 1207098 C	11-05-1984
		JP 50121174 A	22-09-1975
		JP 58024361 B	20-05-1983
		SE 414646 B	11-08-1980
		US 4105827 A	08-08-1978
		ZA 7402114 A	26-03-1975
DE 2651442 A	08-06-1978	AT 356064 B	10-04-1980
		AT 803577 A	15-09-1979
		BE 860762 A	10-05-1978
		CA 1100827 A	12-05-1981
		CH 636828 A	30-06-1983
		DD 132857 A	15-11-1978
		ES 463757 A	01-06-1978
		FR 2379474 A	01-09-1978
		FR 2379475 A	01-09-1978
		FR 2379476 A	01-09-1978
		GB 1563458 A	26-03-1980
		IT 1091037 B	26-06-1985
		JP 56155003 A	01-12-1981
		JP 53060895 A	31-05-1978
		JP 60046043 B	14-10-1985
		PL 201996 A	19-06-1978
		PT 67201 A, B	01-11-1977
		SE 429329 B	29-08-1983
		SE 7710931 A	12-05-1978
		SU 1060100 A	07-12-1983
		US 4156039 A	22-05-1979

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In tionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2651442 A		YU 256477 A	28-02-1983
EP 0487256 A	27-05-1992	JP 2636496 B	30-07-1997
		JP 4187508 A	06-07-1992
		DE 69117666 D	11-04-1996
		DE 69117666 T	10-10-1996
		ES 2085971 T	16-06-1996
		US 5366655 A	22-11-1994
EP 0623553 A	09-11-1994	DE 69404543 D	04-09-1997
		DE 69404543 T	04-12-1997
		JP 7017710 A	20-01-1995
		US 5462804 A	31-10-1995
		JP 7017703 A	20-01-1995
		JP 7069606 A	14-03-1995