(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 321 509 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.07.2007 Patentblatt 2007/29

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 3/38 (2006.01) *C11D 3/22* (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02027904.8**

(22) Anmeldetag: **13.12.2002**

(54) **Hydroxymischether und Polymere in Form von festen Mitteln als Vorcompound für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel**

Hydroxy mixed ethers and polymers in form of a solid precompound for washing, rinsing and cleansing agents

Hydroxy-ethers mixtes et polymers en forme de pro-produits solides pour produits de lavage, de rinçage et de nettoyage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR

(30) Priorität: **22.12.2001 DE 10163856**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.2003 Patentblatt 2003/26

(73) Patentinhaber: **Cognis IP Management GmbH**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **Kischkel, Ditmar**
  40789 Monheim (DE)
- **Weuthen, Manfred, Dr.**
  40764 Langenfeld (DE)
- **Elsner, Michael**
  42579 Heiligenhaus (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-00/27903 **WO-A-00/42152**
WO-A-01/79401 **DE-A- 4 415 804**
DE-A- 19 962 885 **US-A- 5 967 157**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 321 509 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft feste Mittel mit einem Gehalt an Hydroxymischethern und gegebenenfalls weiteren Tensiden, Polymeren und anorganischen oder organischen Trägern, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung der festen Mittel als Vorcompound zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

Stand der Technik

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute hohe Anforderungen gestellt. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach den maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher Klarspüler ein. Der Zusatz von flüssigem oder festem Klarspüler, der separat zugegeben werden kann oder bereits in gebrauchsfertiger Darreichungsform mit dem Reinigungsmittel und/oder Regeneriersalz zusammen ("2 in 1", "3 in 1", z.B. in Form von Tabletten oder Pulvern) vorliegt, sorgt dafür, dass das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, sodass die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und glänzend sind.

[0003] Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische z.B. aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern, organische Säuren und Lösungsmitteln, Wasser sowie gegebenenfalls Konservierungsmittel und Duftstoffe dar. Die Aufgabe der Tenside in diesen Mitteln besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, dass es in einem möglichst dünnen zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so dass beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben (sogenannte Netzwirkung). Deswegen müssen Tenside in Klarspülern auch den durch Speisereste auftretenden Schaum in der Geschirrspülmaschine dämpfen. Da die Klarspüler meist Säuren für eine Verbesserung des Klartrocknungseffekt enthalten, müssen die eingesetzten Tenside zusätzlich vergleichsweise hydrolyseunempfindlich gegenüber Säuren sein.

[0004] Klarspüler werden sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich eingesetzt. In Haushaltsgeschirrspülem wird der Klarspüler meist nach dem Vorspül- und Reinigungsvorgang bei etwa 40 bis 65 °C zudosiert. Die gewerblichen Geschirrspülmaschinen arbeiten mit nur einer Reinigungsflotte, die lediglich durch Zugabe der Klarspüllösung aus dem vorhergehenden Spülvorgang erneuert wird. Es findet also während des gesamten Spülprogrammes kein vollständiger Wasseraustausch statt. Daher muss der Klarspüler auch schaumdämpfend wirken, auch bei einem starken Temperaturgefälle von etwa 85 auf etwa 35 °C stabil sein und sich gegenüber Alkali- und Aktivchlorverbindungen inert erweisen.

[0005] In diesem Zusammenhang sei auf die Deutsche Offenlegungsschrift DE 19738866 A1 (Cognis) verwiesen, aus der Tensidmischungen mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden vom Typ der Hydroxymischether und der Fettalkoholpolyglycolether bekannt sind, die über ein gutes Schaumverhalten verfügen und in Klarspülern gute Ergebnisse zeigen.

[0006] Aus der DE 199 62 885 A1 sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bekannt, die Hydroxymischether, einen Polymer sowie weitere Feststoffe enthalten. Die WO 00/27903 A1 beschreibt feste Reinigungsmittel, die neben Hydroxymischethern weitere Tenside, Polymere und Träger enthalten können. Aus der WO 01/79401 A1 sind Tensidgranulate bekannt, die 40 Gew.-% Hydroxymischether, 50 Gew.-% Cellulose als Träger und 5 Gew.-% Polycarboxylate enthalten können. In der WO 00/42152 A1 werden beispielhaft feste Wasch- und Reinigungsmittel offenbart, die neben Hydroxymischethern Polymere und Träger enthalten können. Schließlich beschreibt die US 5,967,157 A1 maschinelle Geschirrspülmittel, die Hydroxymischether in Kombination mit Polymeren und Co-Polymeren der Acrylsäure enthalten können.

[0007] Die **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, Tenside in fester Form (feste Mittel) zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, insbesondere von festen Geschirrspülmitteln, z.B. die so genannten "2 in 1" oder "3 in 1" Geschirrspülmittel, zur Verfügung zu stellen.

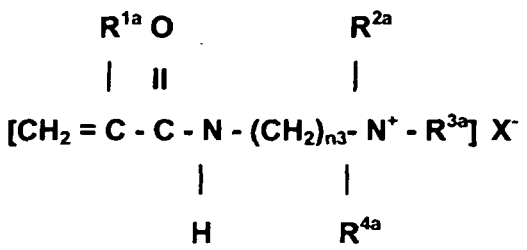
[0008] Die festen Mittel sollen sich dadurch auszeichnen, dass sie über ausgezeichnete Klarspüleigenschaften verfügen, auch in Gegenwart von Proteinanschmutzungen schaumdämpfend wirken, auch bei starkem Temperaturgefälle stabil sind, beim Auflösen nicht vergelen und insbesondere eine Löslichkeitskinetik besitzen, die eine Verschleppung eines möglichst hohen Gehaltes des nichtionischen Tensids in den Spülgang des maschinellen Prozesses ermöglicht Außerdem sollten sich vereinfacht feste Reiniger-Formulierungen herstellen lassen. Weiterhin sollen die zu reinigenden bzw. zu spülenden Oberflächen derart ausgestattet werden, dass sich beim nächsten Reinigungsvorgang Verschmutzungen leichter ablösen lassen.

[0009] Die **Aufgabe** konnte durch die Bereitstellung von festen Mitteln, die eine Kombination von Hydroxymischethern und Polymeren im erfindungsgemäßen Mischungsverhältnis enthalten,
gelöst werden. Durch die Bereitstellung dieser festen Mittel z.B. als Vorkompound in Wasch-, Spül- und Reinigungs-

mittel-Rezepturen, kann bei gleichbleibend hoher Reinigungsleistung der Tensidgehalt, insbesondere der Gehalt an Hydroxymischether reduziert werden.
Trotzdem wird dadurch eine sehr gute Benetzungsfähigkeit und ein fleckenloser Glanz der zu reinigenden Oberflächen erzielt. Der Zusatz von Polymeren zu Klarspülmitteln führt dazu, dass bei der nächsten Reinigung sonst stark anhaftende und häufig kritische Anschmutzungen wie z.B. stärkehaltige Anschmutzungen, sich vollständig entfernen lassen. Diese Anschmutzungen lassen sich ohne zusätzliche manuelle Bearbeitung des Spülgutes entfernen.

Beschreibung der Erfindung

[0010] Gegenstand der Erfindung sind feste Vorcompounds zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet,** dass Hydroxymischether (a) und gegebenenfalls weitere Tenside (a), kationische Polymere (b) , die Monomereinheiten der Formel **(Ia)** aufweisen,



$$[CH_2 = C(R^{1a}) - C(=O) - N(H) - (CH_2)_{n3} - N^+(R^{4a}) - R^{3a}]\ X^- \qquad \textbf{(Ia)}$$

in der n3 für eine Zahl zwischen 2 und 4, R^{1a} für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und R^{2a}, R^{3a} und R^{4a} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C_{1-4}-Alk(en)ylgruppe stehen und X^- ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbester repräsentiert sowie gegebenenfalls weitere, für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel typische Hilfs- und Zusatzstoffe (c) und Träger (d) im Verhältnis (a+b+c): (d) 1:1 bis 1:40 enthalten sind.
Das Gewichtsverhältnis wird auf bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt berechnet.

Hydroxymischether

[0011] Hydroxymischether (HME) stellen bekannte nichtionische Tenside mit unsymmetrischer Etherstruktur und Polyalkylenglycolanteilen dar, welche man beispielsweise erhält, indem man Olefinepoxide mit Fettalkoholpolyglycolethern einer Ringöffnungsreaktion unterwirft. Entsprechende Produkte und deren Einsatz im Bereich der Reinigung harter Oberflächen sind beispielsweise Gegenstand der europäischen Patentschrift EP 0693049 B1 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 94/22800 (Olin) sowie der dort genannten Schriften.
[0012] Vorzugsweise folgen die Hydroxymischether der allgemeinen Formel **(I),**

$$R^1CH(OH)-CH(CH_3)R^2O(CH_2CH_2O)_{n1}(CH_2CHO)_m(CH_2CH_2O)_{n2}R^3 \qquad \textbf{(I)}$$

in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, n1 und n2 unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 60 und insbesondere 20 bis 40 und m für 0 oder Zahlen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 steht, mit den Maßgaben, dass die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 und R^2 mindestens 6 und vorzugsweise 8 bis 18 beträgt und die Summe (n1+m+n2) verschieden von 0 ist.
Wie aus der Formel hervorgeht, können die HME Ringöffnungsprodukte sowohl von innenständigen Olefinen (R^2 ungleich Wasserstoff) oder endständigen Olefinen (R^2 gleich Wasserstoff) sein, wobei letztere im Hinblick auf die leichtere Herstellung und die vorteilhafteren anwendungstechnischen Eigenschaften bevorzugt sind. Gleichfalls kann der polare Teil

des Moleküls eine Polyethylen- (PE) oder eine Polypropylenkette (PP) sein; ebenfalls geeignet sind gemischte Ketten von PE- und PP-Einheiten, sei es in statistischer oder Blockverteilung.

[0013] Typische Beispiele sind Ringöffnungsprodukte von 1,2-Hexenepoxid, 2,3-Hexenepoxid, 1,2-Octenepoxid, 2,3-Ocetenepoxid, 3,4-Octenepoxid, 1,2-Decenepoxid, 2,3-Decenepoxid, 3,4-Decenepoxid, 4,5-Decenepoxid, 1,2-Dodecenepoxid, 2,3-Dodecenepoxid, 3,4-Dodecenepoxid, 4,5-Dodecenepoxid, 5,6-Dodecenepoxid, 1,2-Tetradecenepoxid, 2,3-Tetradecenepoxid, 3,4-Tetradecenepoxid, 4,5-Tetradecenepoxid, 5,6-Tetradecenepoxid, 6,7-Tetradecenepoxid, 1,2-Hexadecenepoxid, 2,3-Hexadecenepoxid, 3,4-Hexadecenepoxid, 4,5-Hexadecenepoxid, 5,6-Hexadecenepoxid, 6,7-Hexadecenepoxid, 7,8-Hexadecenepoxid, 1,2-Octadecenepoxid, 2,3-Octadecenepoxid, 3,4-Octadecenepoxid, 4,5-Octadecenepoxid, 5,6-Octadecenepoxid, 6,7-Octadecenepoxid, 7,8-Octadecenepoxid und 8,9-Octadecenepoxid sowie deren Gemische mit Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40 und insbesondere 5 bis 20 Mol Ethylenoxid und/oder 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 5 Mol Propylenoxid an gesättigte und/oder ungesättigte primäre Alkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen.

[0014] Hydroxymischether, die sich aus anwendungstechnischer Sicht als besonders geeignet erwiesen haben, folgen der Formel **(I)** in der

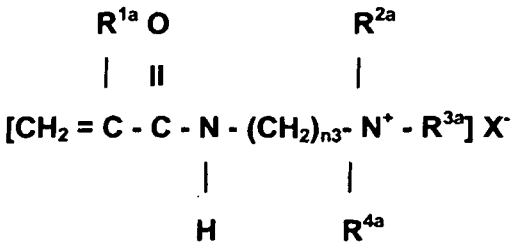
- R^1 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, R^3 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n1 für 0, m für Zahlen von 0,5 bis 2 und n2 für Zahlen von 20 bis 40 steht.

- R^1 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, R^3 für einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n1 und m für 0 und n2 für Zahlen von 20 bis 40 steht;

- R^1 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, R^3 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n1 und m für 0 und n2 für Zahlen von 40 bis 60 steht.

Polymere

[0015] Einsatz finden kationische Polymere die Monomereinheiten der Formel **(Ia)** aufweisen,



$$[CH_2 = C(R^{1a}) - C(=O) - N(H) - (CH_2)_{n3} - N^+(R^{4a}) - R^{3a}]\ X^- \qquad \textbf{(Ia)}$$

worin n3 eine Zahl zwischen 2 und 4, bevorzugt 3 ist, R^{1a} für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und R^{2a}, R^{3a} und R^{4a} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C_{1-4}-Alk(en)ylgruppe stehen, X^- ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbester repräsentiert.

[0016] Die Polymere enthalten die Monomereinheiten mit der Formel **(Ia)** bevorzugt in einem Anteil von 10 Mol-% bis 80 Mol-%, besonders bevorzugt von 20 Mol-% bis 60 Mol-%. Die Polymere weisen dadurch eine signifikante Soil-Release-Wirkung auf.

[0017] Neben den Monomereinheiten mit der Formel **(Ia)** können als Comonomere ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und dergleichen, Olefine, wie Ethylen, Propylen und Buten, Alkylester von ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Ester der Acrylsäure und Methacylsäure, deren Alkoholkomponenten Alkylgruppen von 1 bis 6 C-Atomen enthalten, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, sowie deren Hydroxyderivate wie 2-Hydroxy-Ethylmethacrylat, mit ungesättigten Gruppen versehene, gegebenenfalls weiter substituierte, aromatische Verbindungen wie Styrol, Methylstyrol, Vinylstyrol und heterocyclische Verbindungen wie Vinylpyrrolidon eingesetzt werden. Als Comonomere werden bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und ihre C_1-C_6-Ester verwendet. Geeignet sind zusätzlich auch kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammonium-

salzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform sind auch Polymere enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polymerisaten bzw. Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid, Dialkyldiallyldiammoniumsalzen, polymeranaloge Umsetzungsprodukte von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, Guar-, Cellulose- und Stärkederivate, Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen, Polyester und Polyamide mit quartären Seitengruppen. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Polyacrylsäure Copolymeren, z.B. Versicol E11® oder Glascol E11® (Allied Colloids), Polyacrylamidopropansulfonsäure z.B. Rheothik 80-11® (Cognis), Trimethylammoniumpropylmethacrylamid-Natriumacrylat-Ethylacrylat-Polymer z.B. Polyquart Ampho 149® Cognis. Weiterhin bevorzugt sind quaternierte Proteinhydrolysate z.B. Gluadin WQ ® (Cognis).

[0019] Weiterhin in Frage kommt der Einsatz von anionischen, zwitterionischen, amphoteren und nichtionischen Polymeren.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/-Butylmaleat/Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvemetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/ tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypro pylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage. Weitere geeignete Polymere sind in Cosm.Toil. 108, 95 (1993**)** aufgeführt.

[0020] Bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von schmutzabweisenden Polymeren ("soil repellants"). Hier kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylie rungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymere, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymers von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhöne-Poulenc).

[0021] In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel die Komponenten Hydroxymischether und Polymere der Formel (Ia) im Gewichtsverhältnis 0,1:1 bis 1000:1, vorzugsweise 1:1 bis 100:1, insbesondere bevorzugt 5:1 bis 50:1.

Anorganische oder organische Träger

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die festen Mittel anorganische oder organische Träger, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird aus Zeolithen, Alkalisulfaten, Alkaliphosphaten, Alkalicarbonaten, Alkalihydrogencarbonaten, Alkalisilicaten, Alkalicitraten, Polysaccharide und deren Derivate wie Cellulosen, Carboxymethylcellulosen, Cyclodextrinen, Stärken, Stärkeabbauprodukten und Polyacrylaten, sowie Gemischen hiervon.

➢ Zeolithe

[0023] Unter den Zeolithen sind die Waschmittelbuilder Zeolith A und/oder P besonders bevorzugt. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP$^{(R)}$ (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch

[0024] Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist.

Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, können diese geringen Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12}-C_{14}-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode:

[0025] Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

➢ Alkaliphosphate

[0026] Neben den Zeolithen ist insbesondere der Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Trägersubstanzen möglich. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

➢ Alkalisilicate

[0027] Unter Alkalisilicaten kristalline, schichtförmige Alkalii- und speziell Natriumsilicate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$ zu verstehen, 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. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0164514 A1 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate 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-Natriumdisilicate $Na_2Si_2O_5\cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 2334899 A1, EP 0026529 A1 und DE 3526405 A1 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln

$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_xAl_{4-x})O_{20}$	Montmorrilonit
$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Li_z)O_{20}$	Hectorit
$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Al_z)O_{20}$	Saponit

mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkaliionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus US 3,966,629, US 4,062,647, EP 0026529 A1 und EP 0028432 A1 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Zu den bevorzugten anorganischen Trägersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ 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 Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, KompaktierungNerdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silicate 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 anwendungstechnischen Eigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel 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. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsem aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 4400024 A1 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

[0028] Beispiele für Polysaccharide sind Cellulose, Carboxymethylcellulose, Cyclodextrin oder Stärke sowie deren Abbauprodukte, als polymere Träger (d) kommen insbesondere Polyacrylate mit Molekulargewichten im Bereich von

1.000 bis 50.000 in Frage.

[0029] Es wird inhaltlich unterschieden zwischen den Polymeren (b) und weiteren Polymeren, die als Träger (d) eingesetzt werden, sowie Polymere als Hilfs- und Zusatzstoffe (c). Bei der Berechnung von Gewichtsanteilen oder Mengenverhältnissen ist hier zu unterscheiden.

[0030] Neben den Hydroxymischethern, den Polymeren und den Trägern können die festen Mittel weitere für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel typische Hilfs- und Zusatzstoffe, sowie weitere Tenside enthalten.
Neben den Trägern, die auch als Builder eine Funktion wahrnehmen können, sind dies beispielsweise schaumarme, vorzugsweise nichtionische Co-Tenside, anionische Co-Tenside, Co-Builder, öl- und fettlösende Stoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Entschäumer, Sprengmittel, Duftstoffe, anorganische Salze und dergleichen, wie sie im folgenden näher erläutert werden.

➢ Nichtionische Co-Tenside

[0031] Besonders bevorzugt sind feste Mittel, welche neben den Hydroxymischethern als weitere Tensidkomponente nichtionische Tenside, speziell Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fett- oder Oxoalkohole enthalten. Typische Beispiele für nichtionische Co-Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yl-oligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester, Alkyloligoglucoside oder Mischether eingesetzt.
Die bevorzugten Fettalkoholpolyglycolether folgen der Formel **(II)**,

$$\mathbf{R^4O(CH_2CHR^5O)_{p1}H} \qquad \mathbf{(II)}$$

in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff oder Methyl und p1 für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 Mol Ethylenoxid an technische Kokosfettalkohole.

[0032] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (**III**) in Betracht,

$$\mathbf{R^6CO\text{-}(OCH_2CHR^7)_{p2}OR^8} \qquad \text{(III)}$$

in der R^6CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder Methyl, R^8 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und p2 für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokosfettsäuremethylestem.

[0033] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (IV),

$$R^9O\text{-}[G]_q \qquad \text{(IV)}$$

in der R^9 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP 0301298 A1 und WO 90103977 verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkeny-

loligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl q in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während q in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte q = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert q für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^9 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestem oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18}-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12}-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^9 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

[0034] Weiterhin sind als nichtionische Tenside Mischether bevorzugt, die beispielsweise der Formel (V) folgen,

$$R^{10}O(CH_2CH_2O)_{rl}(CH(CH_3)CH_2O)_s(CH_2CH_2O)_{r2}R^{11} \qquad (V)$$

in der R^{10} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^{11} für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, r1 und r2 unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen von 1 bis 20 und s für 0 oder Zahlen von 0,5 bis 5 steht, mit der Maßgabe, dass die Summe (r1+r2+s) von 0 verschieden sein muss. Typische Beispiele sind etwa Kokosfettalkohol+10EO-butylether, Kokosfettalkohol+5PO+4EO-butylether oder Kokosfettalkohol+10EO-benzylether.

➢ Anionische Co-Tenside

[0035] Typische Beispiele für anionische Co-Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren. Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.
Besonders bevorzugt können die Tensidmischungen anionische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, Monoglycerid(ether) sulfaten und Alkansulfonaten, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

[0036] Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel **(VIII)** folgen,

$$R^{16}O\text{-}SO_3X \qquad (VIII)$$

in der R^{16} für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen,

die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von $C_{16/18}$-Talgfettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkylethersulfate

[0037] Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO_3- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethem und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (IX) folgen,

$$R^{17}O\text{-}(CH_2CH_2O)_aSO_3X \qquad (IX)$$

in der R^{17} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, a für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische $C_{12/14}$- bzw. $C_{12/18}$- Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

➢ Co-Builder

[0038] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die als Co-Builder in Frage kommen, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, 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 milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. 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 500 000. 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 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB 9419091 A1 beschrieben. 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. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0232202 A1, EP 0427349 A1, EP 0472042 A1 und EP 0542496 A1 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 19600018 A1. Ein an C_6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein. Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP 0150930 A1 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. 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. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der

internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

[0039] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind 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 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wässrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE 4300772 A1 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE 4221381 C2 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 4303320 A1 und DE 4417734 A1 beschrieben werden und 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.

[0040] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0280223 A1 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

➢ Öl- und fettlösende Stoffe

[0041] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

➢ Bleichmittel und Bleichaktivatoren

[0042] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperboratetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird. 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 Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 19616693 A1 und DE 19616767 A1 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0525239 A1 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759

und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 19616769 A1 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 4443177 A1 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0446982 B1 und EP 0453 003 B1 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 19529905 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 19620267 A1 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 19536082 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 19605688 A1 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 19620411 A1 bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 4416438 A1 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und KobaltKomplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0272030 A1 beschriebenen KobaltKomplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0693550 A1 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0392592 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0443651 B1 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0458397 A1, EP 0458398 A1, EP 0549271 A1, EP 0549272 A1, EP 0544490 A1 und EP 0544519 A1 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 19613103 A1 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

➢ Enzyme und Enzymstabilisatoren

[0043] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus und Humicola insolens gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β-Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können ihrerseits ebenfalls an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0044] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

➢ Vergrauungsinhibitoren

[0045] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestem der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

➢ Optische Aufheller

[0046] Die 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 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-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis (4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

➢ Entschäumer

[0047] Als Entschäumer können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als "wachsartig" werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

[0048] Geeignete Paraffinwachse stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Zu den Weichwachsen, die einen Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50 °C aufweisen, zählen vorzugsweise der Gruppe der Petrolate und deren Hydrierprodukte. Sie setzen sich aus mikrokristallinen Paraffinen und bis zu 70 Gew.-% Öl zusammen, besitzen eine salbenartige bis plastisch feste Konsistenz und stellen bitumenfreie Rückstände aus der Erdölverarbeitung dar. Besonders bevorzugt sind Destillationsrückstände (Petrolatumstock) bestimmter paraffinbasischer und gemischtbasischer Rohöle, die zu Vaseline weiterverarbeitet werden. Vorzugsweise handelt es sich weiterhin um aus Destillationsrückständen paraffin- und gemischtbasyischer Rohöle und Zylinderöldestillate mittels Lösungsmittel abgeschiedene bitumenfreie, ölartige bis feste Kohlenwasserstoffe. Sie sind von halbfester, zügiger, klebriger bis plastisch-fester Konsistenz und besitzen Schmelzpunkte zwischen 50 und 70 °C. Diese Petrolate stellen die wichtigste Ausgangsbasis für die Herstellung von Mikrowachsen dar. Weiterhin geeignet sind die aus hochviskosen, paraffinhaltigen Schmieröldestillaten bei der Entparaffinierung abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffen mit Schmelzpunkten zwischen 63 und 79 °C. Bei diesen Petrolaten handelt es sich um Gemische aus mikrokristallinen Wachsen und hochschmelzenden n-Paraffinen. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus EP 0309931 A1 bekannten 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. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. 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. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.

[0049] Geeignete Bisamide als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoylethylendiamin, Bispalmitoylethylendiamin, Bisstearoylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins

[0050] Geeignete Carbonsäureester als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Dieester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $CH_3(CH_2)_{24}COO(CH_2)_{27}CH_3$ und $CH_3(CH_2)_{26}COO(CH_2)_{25}CH_3$ besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Camaubasäurealkylestem, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Camaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

[0051] Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen. In gleicher Weise können die entsprechenden Fettalkohole gleicher C-Kettenlänge eingesetzt werden.

[0052] Weiterhin können zusätzlich Dialkylether als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Dii-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0053] Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 2553900 **OS.** Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden.

[0054] Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäurepolyethylenglykolester, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0055] Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischungen mit einem der anderen wachsartigen

Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonate, Alumosilicate, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilicaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silicate resultiert in besonders guten Komeigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilicaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilicaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silicate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilicaten, insbesondere Natriumsilicat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

[0056] Geeignete Silicone sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP 0496510 A1 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane und insbesondere Polydimethylsiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosiloxane weisen eine nahezu lineare Kette auf und weisen einen Oligomerisierungsgrad von 40 bis 1500 auf. Beispiele für geeignete Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl. Weiterhin geeignet sind amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. In der Regel enthalten die Silicone im allgemeinen und die Polydiorganosiloxane im besonderen feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind im Sinne der vorliegenden Erfindung kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C (Spindel 1, 10 Upm) im Bereich von 5000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Vorzugsweise werden die Silicone in Form ihrer wäßrigen Emulsionen eingesetzt. In der Regel gibt man das Silicon zu vorgelegtem Wasser unter Rühren. Falls gewünscht kann man zur Erhöhung der Viskosität der wässrigen Siliconemulsionen Verdickungsmittel, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, zugeben. Diese können anorganischer und/oder organischer Natur sein, besonders bevorzugt werden nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose, Ethylcellulose und Mischether wie Methylhydoxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxybutylcellulose sowie anionische Carboxycellulose-Typen wie das Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (Abkürzung CMC). Insbsonders geeignete Verdicker sind Mischungen von CMC zu nicht-ionischen Celluloseethern im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere 75 : 25 bis 60 : 40. In der Regel und besonders bei Zugabe der beschriebenen Verdickermischungen empfehlen sich Einsatzkonzentrationen von cirka 0,5 bis 10, insbesondere von 2,0 bis 6 Gew.-% - berechnet als Verdickermischung und bezogen auf wässrige Siliconemulsion. Die Gehalt an Siliconen der beschriebenen Art in den wässrigen Emulsionen liegt vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% - berechnet als Silicone und bezogen auf wäßrige Siliconemulsion. Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung erhalten die wäßrigen Siliconlösungen als Verdicker Stärke, die aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Die Stärke ist vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis zu 50 Gew.-% - bezogen auf Silicon-Emulsion - enthalten und insbesondere in Mischung mit den schon beschriebenen Verdickermischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und einem nichtionischen Celluloseether in den schon genannten Mengen. Zur Herstellung der wässrigen Siliconemulsionen geht man zweckmäßigerweise so vor, dass man die gegebenenfalls vorhandenen Verdickungsmittel in Wasser vorquellen lässt, bevor die Zugabe der Silicone erfolgt. Das Einarbeiten der

Silicone erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe wirksamer Rühr- und Mischungsvorrichtungen.

➢ Sprengmittel

[0057] Die festen Mittel können des weiteren Spreng- oder Desintegrationsmittel enthalten. Hierunter sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in J.Pharm.Sci. 61 (1972**),** Römpp Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440 sowie und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184**).** Diese Stoffe vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie gegebenenfalls quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate. Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxylgruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulosederivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulosederivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Sprengmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 μm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 μm kompaktierbar sind. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, wie z.B. Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyacrylate, Polyethylenglycole sind beispielsweise den Druckschriften WO 98/40462 (Rettenmaier), WO 98/55583 und WO 98/55590 (Unilever) und WO 98/40463**,** DE 19709991 und DE 19710254 (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Formkörper können die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper enthalten.

➢ Duftstoffe

[0058] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie

Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0059] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

➢ Anorganische Salze

[0060] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silicate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den Endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilicat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%. Als Füll- bzw. Stellmittel kann ferner beispielsweise Natriumsulfat in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten sein

[0061] Die erfindungsgemäßen festen Mittel können herstellungsbedingt eine Restfeuchte von maximal 25, vorzugsweise maximal 10, und insbesondere maximal 8 und ganz besonders bevorzugt unter 5 Gew.-% aufweisen. Hierbei wird der Wassergehalt der Zeolithe nicht mit einberechnet.

[0062] Vorzugsweise gelangen solche Mittel zum Einsatz, die 6 bis 75, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% nichtionische Tenside und 25 bis 94, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% anorganische oder organische Träger enthalten, mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit den Polymeren, gegebenenfalls weiteren Tensiden, weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen und gegebenenfalls mit Wasser und zu 100 Gew.-% ergänzen.

[0063] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen festen Mittel aus Hydroxymischethern in Kombination mit Polymeren auf Trägern das gewünschte komplexe Anforderungsprofil zur vollen Zufriedenheit erfüllen. Insbesondere ist festzustellen, dass sich diese Tenside mit anorganischen oder organischen Trägern mit geringem Aufwand zu Feststoffen verarbeiten lassen, die nicht vergelen, jedoch die gewünschte verzögerte Löslichkeitskinetik aufweisen. Unter Verwendung der festen Mittel z.B. in Form von Granulaten, lassen sich insbesondere Pulver oder auch Tabletten mit gleichzeitigem Klarspüleffekt formulieren. In Kombination mit Reinigern oder Regenerationsagentien für den Ionenaustauscher lassen sich sogenannte "3 in 1"-Systeme realisieren. Neben dem Einsatz im Bereich der maschinellen Geschirrreinigung können die festen Mittel auch für die konventionelle Reinigung harter Oberflächen sowie für die Herstellung von Waschmitteln verwendet werden. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel nicht nur besonders gute Klartrocknungseffekte ergibt, sondern auch im Hinblick auf die Schaumdämpfung, speziell in Gegenwart von Proteinen und die Temperaturstabilität die besten Ergebnisse liefert.

Herstellverfahren

[0064] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel als Vorcompound in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise Geschirrspülmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Hydroxymischether der Formel (I) und Polymere, gegebenenfalls weitere Tenside sowie gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe auf anorganische oder organische Träger aufbringt.

[0065] Die Herstellung kann dabei dergestalt erfolgen, dass eine innige Vermischung von Hydroxymischethern, Polymeren, gegebenenfalls weiteren Tensiden und Hilfs- und Zusatzstoffe mit Trägern erfolgt.

Weiterhin bevorzugt ist, dass nur die Oberfläche der Träger mit Hydroxymischethern, Polymeren, gegebenenfalls weiteren Tensiden und Hilfs- und Zusatzstoffe beschichtet wird.

Bevorzugt werden die Mittel dadurch hergestellt, dass die Hydroxymischether und Polymere, sowie gegebenenfalls weiter Tenside und die Träger, sowie gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe, miteinander vermischt und agglomeriert werden.

[0066] Die festen Mittel können in einer bevorzugten Ausführungsform durch Vermischen der Komponenten im Pflugschar-, Lödige- oder Eirichmischer hergestellt werden.

[0067] Weiterhin bevorzugt ist deren Herstellung durch Sprühtrocknung, oder durch komplexe Granulationsverfahren, beispielsweise Wirbelschichtgranulation, Pressaglomeration, Extrusion, Walzenkompaktierung, Pelletierung oder Tabelettierung.

Bevorzugt ist dabei insbesondere, dass mindestens die Hydroxymischetherkomponente mit den Polymeren durch Wirbelschichtgranulation hergestellt wird.

[0068] Weiter kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn wässrige Zubereitungen des Trägers, beispielsweise des Alkalisilicats oder des Alkalicarbonats gemeinsam mit anderen übrigen Komponenten in einer Trockeneinrichtung ver-

sprüht werden, wobei gleichzeitig mit der Trocknung eine Granulation stattfinden kann.

➢ Sprühtrocknung

[0069] Bei der Trockeneinrichtung, in die die wässrige Zubereitung versprüht wird, kann es sich um beliebige Trokkenapparaturen handeln. In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Trocknung als Sprühtrocknung in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden die wässrigen Zubereitungen in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinverteilter Form ausgesetzt. In Patentveröffentlichungen der Firma Henkel wird eine Ausführungsform der Sprühtrocknung mit überhitztem Wasserdampf beschrieben. Das dort offenbarte Arbeitsprinzip wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Verwiesen wird hier insbesondere auf die nachfolgenden Druckschriften: DE 4030688 A1 sowie die weiterführenden Veröffentlichungen gemäß DE 4204035 A1; DE 4204090 A1; DE 4206050 A1; DE 4206521 A1; DE 4206495 A1; DE 4208773 A1; DE 4209432 A1 und DE 4234376 A1. Dieses Verfahren wurde schon im Zusammenhang mit der Herstellung des Entschäumerkom vorgestellt.

➢ Wirbelchichtgranulierung

[0070] Eine besonders bevorzugte Möglichkeit zur Herstellung der Mittel besteht darin, die Vorprodukte einer Wirbelschichtgranulierung ("SKET"-Granulierung) zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Dabei können die Vorprodukte sowohl in getrocknetem Zustand als auch als wässrige Zubereitung eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, dass erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350 und insbesondere unter 70 °C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt.

➢ Pressagglomeration

[0071] In einer anderen, insbesondere wenn Mittel hoher Schüttdichte erhalten werden sollen, bevorzugten Variante werden die Gemische anschließend einem Kompaktierungsschritt unterworfen, wobei weitere Inhaltsstoffe den Mitteln erst nach dem Kompaktierungsschritt zugemischt werden. Die Kompaktierung der Inhaltsstoffe findet in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Preßagglomerationsverfahren statt. Der Pressagglomerationsvorgang, dem das feste Vorgemisch (getrocknetes Basiswaschmittel) unterworfen wird, kann dabei in verschiedenen Apparaten realisiert werden. Je nach dem Typ des verwendeten Agglomerators werden unterschiedliche Pressagglomerationsverfahren unterschieden. Die vier häufigsten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Pressagglomerationsverfahren sind dabei die Extrusion, das Walzenpressen bzw. -kompaktieren, das Lochpressen (Pelletieren) und das Tablettieren, so dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Pressagglomerationsvorgänge Extrusions-, Walzenkompaktierungs-, Pelletierungs- oder Tablettierungsvorgänge sind.

[0072] Allen Verfahren ist gemeinsam, dass das Vorgemisch unter Druck verdichtet und plastifiziert wird und die einzelnen Partikel unter Verringerung der Porosität aneinandergedrückt werden und aneinander haften. Bei allen Verfahren (bei der Tablettierung mit Einschränkungen) lassen sich die Werkzeuge dabei auf höhere Temperaturen aufheizen oder zur Abführung der durch Scherkräfte entstehenden Wärme kühlen.

[0073] In allen Verfahren kann als Hilfsmittel zur Verdichtung ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden. Dabei soll jedoch klargestellt sein, dass an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, dass bei Temperaturen bis maximal 130 °C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muss also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepasst werden.

[0074] Der eigentliche Verdichtungsprozess erfolgt dabei vorzugsweise bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, dass die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20

°C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, dass eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, dass auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. In bevorzugten Pressagglomerationsverfahren weisen die Arbeitswerkzeuge des Pressagglomerators (die Schnecke (n) des Extruders, die Walze(n) des Walzenkompaktors sowie die Presswalze(n) der Pelletpresse) eine Temperatur von maximal 150 °C, vorzugsweise maximal 100 °C und insbesondere maximal 75 °C auf und die Verfahrenstemperatur liegt bei 30 °C und insbesondere maximal 20 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Preßagglomeratoren maximal 2 Minuten und liegt insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0075] Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Besonders bevorzugt sind Kombinationen von Polyethylengylcolen mit nichtionischen Tensiden, speziell vom Typ der Fettalkoholpolyglycolether. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12 000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6 000, vorzugsweise zwischen 1 000 und 4 000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C_3-C_5-Glykole sowie Glycerin und Mischunggen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfasst. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind. Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2 000 und 12 000, vorteilhafterweise um 4 000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3 500 und oberhalb 5 000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4 000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3 500 und 5 000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Stand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muss, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muss. Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3 000 und 30 000, beispielsweise um 10 000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

[0076] Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 90 °C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 85 °C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, dass Austrittstemperaturen - vor allem im Extrusionsverfahren - von 40 bis 80 °C, beispielsweise bis 70 °C, besonders vorteilhaft sind.

➢ Extrusion

[0077] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Mittel mittels einer Extrusion hergestellt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP 0486592 B1 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 93/02176 und WO 94/09111 bzw. WO 98/12299 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier-

und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, dass das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere. Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. Vorzugsweise wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepasst sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei vorzugsweise im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so dass letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, dass in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, ist anschließend möglich, aber nicht zwingend erforderlich. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen-Nerpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, dass die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im. Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

➢ Walzenkompaktierung

[0078] Die erfindungsgemäßen festen Zubereitungen können auch mittels einer Walzenkompaktierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Waschmittelteilchen vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen. Hierbei ist es weiter bevorzugt, dass die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der glatten oder mit Vertiefungen von definierter Form versehenen Walzen maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.

Pelletierung

[0079] Das erfindungsgemäße Mittel kann auch mittels einer Pelletierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich

mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepresst wird. Die Pressrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 3816842 A1 beschrieben.

[0080] Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Presskanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Pressrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Presskanäle in einen Materialaustrag presst. Hierbei sind Ringmatrize und Pressrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen. Auch bei der Pelletierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Druckwalzen oder Pressrollen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen.

➢ Tablettierung

[0081] Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Zubereitungen als Formkörper, vorzugsweise solchen in Tablettenform, erfolgt in der Regel durch Tablettierung bzw. Pressagglomerierung. Die erhaltenen teilchenförmigen Pressagglomerate können entweder direkt als Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen DE 19524287 A1 und DE 19547457 A1 dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kem dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration. Zur Schmelzagglomerierung der Feinanteile an wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen DE 19524287 A1 und DE 19547457 A1 verwiesen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Blau-weiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Die Tabletten können dabei auch gepresste und ungepresste Anteile enthalten. Formkörper mit besonders vorteilhafter Auflösegeschwindigkeit werden erhalten, wenn die granularen Bestandteile vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist eine Teilchengrößenverteilung im Bereich von 0,05 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mm.

[0082] In einer besonders bevorzugten Form wird wässrige Na-Silkat Lösung, wässrige Polymerlösung oder Wachsschmelzen und deren Mischung auf das hergestellte Granulat aufgesprüht und anschließend das Wasser abgetrocknet, und das Granulat so mit einer äußeren Hülle versehen (Coating). Sowohl Silikat, Wachs als auch Polymerlösung sind hierbei als Trägermaterial zu verstehen und zu berechnen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0083] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der festen Mittel als Vorcompound zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise von maschinellen Geschirrspülmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die festen Mittel in Mengen von 2 bis 80, vorzugsweise 7 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Endzubereitungen - enthalten sind.

Beispiele

[0084]

1) Auf 800 g Wessalith P wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min und RT 60 g (5% iges) Amphopolymer eingebracht und 1 Min. nachgemischt. Anschließend wurden 140 g HME (Dehypon KE 3557©, Cognis) mit einer

Temp von 50°C (erhöhte Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des HME) innerhalb 1 Min. bei unveränderter Drehzahl zugegeben und erneut eine Min. nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

2) Auf 800 g STPP wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min und RT 60 g (5% iges) Amphopolymer eingebracht und 1 Min. nachgemischt. Anschließend wurden 140 g HME (Dehypon KE 3557©, Cognis) mit einer Temperatur von 50°C innerhalb 1 Min. bei unveränderter Drehzahl zugegeben und erneut eine Min. nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

3) Auf 740 g STPP wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min und RT 60 g (5% iges) Amphopolymer eingebracht und 1 Min. nachgemischt. Anschließend wurden 100g Glucopon 600 CSUP© (APG 12/14) bei 200 U/Min zugegeben und 1 Min. nachgemischt. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Wirbelschicht mit einer Zulufttemp. von 140°C getrocknet. Das erhaltene Granulat wies eine Restfeuchte von 0,9 % auf. Auf dieses Granulat wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min 140 g HME (Dehypon KE 3557©, Cognis) mit einer Temp. von 50°C innerhalb 1 Min. zugegeben und eine Min. nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

4) Auf 710 g STPP wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min und RT 300 g (5% iges) Amphopolymer eingebracht und 1 Min. nachgemischt. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Wirbelschicht mit einer Zulufttemp. von 140°C getrocknet. Das erhaltene Granulat wies eine Restfeuchte von 0,8 % auf. Auf dieses Granulat wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min 270 g HME (Dehypon KE 3557©, Cognis) mit einer Temp von 50°C innerhalb 1 Min. zugegeben und eine Min. nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

5) Auf 710 g STPP wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min und RT 300 g (5% iges) Polyisopropylacylamid eingebracht und 1 Min. nachgemischt. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Wirbelschicht mit einer Zulufttemp. von 140°C getrocknet. Das erhaltene Granulat wies eine Restfeuchte von 0,8% auf. Auf dieses Granulat wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min 270 g HME (Dehypon KE 3557©, Cognis) mit einer Temp von 50°C innerhalb 1 Min. bei zugegeben und eine Min. nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

[0085] **Vergleichsbeispiel:** Auf 730 g STPP wurden in einem Lödigemischer bei 2000 U/Min und RT innerhalb einer Min. 270 g HME (Dehypon KE 3557©, Cognis) mit einer Temp von 50°C zugegeben und eine Min. nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

[0086] HME: Hydroxymischether, APG: Alkylpolyglucosid, FAS: Fettalkoholsulfat, STTP: Sodiumtripolyphosphat, RT: Raumtemperatur

[0087] In der nachfolgenden **Tabelle 1** werden beispielhaft die Rezepturen von maschinellen Geschirrspülmitteln wiedergegeben. Rezeptur I und II enthält die erfindungsgemäßen festen Mitteln in Form eines Vorcompounds sowei weitere Rezepturbestandteile. V1 beschreibt eine Vergleichsrezeptur, die die gleichen Anteile an Hydroxymischether und Polymer enthält. Diese wurden jedoch nicht als feste Mittel vorformuliert.

[0088] In einem Mischer wurden verschiedene Geschirrspülmittelpulver hergestellt. In einer Geschirrspülmaschine vom Typ Miele G661 SC wurden jeweils 25 g der Pulver unter Schmutzbelastung hinsichtlich ihres Klartrockeneffektes untersucht und auf einer Skala von (1) = sehr gut bis (5) = mangelhaft beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Klartrocknungseffekt Gewichtsanteile in %			
Zusammensetzung/Performance	**I**	**II**	**V1**
HME [1)]	-	-	11,9
Polymer			0,66
Granulat gemäß Beispiel 4	44	30	-
(HME/Polymer)	(11,910,66)	(8,110,45)	(11,9/0,66)
$C_{12/14}$-Fettalkohol+10EO-butylether	2	2	2
Soda	10	10	10
Wasserglas	9	10	10
Natriumtripolyphosphat	14	24	45
Natriumperborat-hydrat	10	10	10

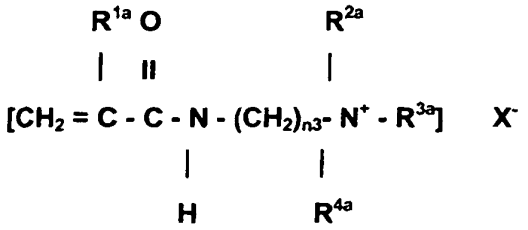
(fortgesetzt)

Klartrocknungseffekt Gewichtsanteile in %			
Zusammensetzung/Performance	**I**	**II**	**V1**
Natriumsulfat	-	-	4
Enzyme	3	3	3
Wasser	ad 100		
Klartrocknungseffekt	1	2	2
1) $C_{8/10}$-Fettalkohol+1PO+22EO-2-hydroxydecylether			

[0089] Der Gehalt an Hydroxymischethern (HME) und Polymer im Beispiel I und Vergleichsbeispiel V1 betrug jeweils 11,9g HME und 0,66g Polymer, in Beispiel II jedoch nur 8,1g HME und 0,45g Polymer. Man erkennt, dass unter Einsatz der erfindungsgemäßen festen Mittel sogar mit einem geringerem Gehalt an Niotensid und Polymer der gleiche Klartrocknungseffekt erreicht wird, während bei gewichtsgleichem. Gehalt an HME und Polymer sich die Rezeptur 1 mit den erfindungsgemäßen festen Mittel (44 %) als überlegen erweisen.

Patentansprüche

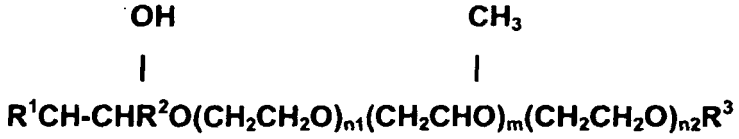
1. Festes Vorcompound zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** Hydroxymischether (a) und gegebenenfalls weitere Tenside (a), kationische Polymere (b), die Monomereinheiten der Formel **(Ia)** aufweisen,



$$[CH_2 = C(R^{1a}) - C(=O) - N(H) - (CH_2)_{n3} - N^+(R^{4a}) - R^{3a}]\ X^- \qquad \textbf{(Ia)}$$

in der n3 für eine Zahl zwischen 2 und 4, R^{1a} für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und R^{2a}, R^{3a} und R^{4a} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C_{1-4}-Alk(en)ylgruppe stehen und X^- ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbester repräsentiert sowie gegebenenfalls weitere, für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel typische Hilfs- und Zusatzstoffe (c) und Träger (d) im Verhältnis (a+b+c):(d) 1:1 bis 1:40 enthalten sind.

2. Festes Vorcompound nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxymischether der Formel (I) folgen,



$$R^1CH(OH)-CH(CH_3)R^2O(CH_2CH_2O)_{n1}(CH_2CHO)_m(CH_2CH_2O)_{n2}R^3 \qquad \textbf{(I)}$$

in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, n1 und n2 unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen

von 1 bis 60 und m für 0 oder Zahlen von 0,5 bis 5 steht, mit den Maßgaben, dass die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 und R^2 mindestens 6 beträgt und die Summe (n1+m+n2) verschieden von 0 ist.

3. Festes Vorcompound nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxymischether der Formel **(I)** folgen, in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, R^3 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n1 für 0, m für Zahlen von 0,5 bis 2 und n2 für Zahlen von 20 bis 40 steht.

4. Festes Vorcompound nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxymischether der Formel (I) folgen, in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, R^3 für einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n1 und m für 0 und n2 für Zahlen von 20 bis 40 steht.

5. Festes Vorcompound nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxymischether der Formel (I) folgen, in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, R^3 für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n1 und m für 0 und n2 für Zahlen von 40 bis 60 steht.

6. Festes Vorcompound nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Polymere (b) enthalten sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polymerisaten von Copolymeren, Monomereen wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. acrylamid, Dialkyldiallyldiammoniumsalzen, polymeranaloge Umsetzungsprodukte von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, Guar-, Cellulose- und Stärkederivate, Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen, Polyester und Polyamide mit quartären Seitengruppen.

7. Festes Vorcompound nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Hydroxymischether und Polymere im Verhältnis 0,1:1 bis 1000:1, vorzugsweise 1:1 bis 100:1, insbesondere bevorzugt 5:1 bis 50:1 vorliegen.

8. Festes Vorcompound nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es anorganische oder organische Träger enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird aus Zeolithen, Alkalisulfaten, Alkaliphosphaten, Alkalicarbonaten, Alkalihydrogencarbonaten, Alkalisilicaten, Alkalicitraten, Polysaccharide und deren Derivate wie Cellulosen, Carboxymethylcellulosen, Cyclodextrinen, Stärken, Stärkeabbauprodukten und Polyacrylaten, sowie Gemischen hiervon.

9. Festes Vorcompound nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Restfeuchte von maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 10 Gew.% aufweisen.

10. Festes Vorcompound nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** es 6 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% nichtionische Tenside und 25 bis 94 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% anorganische oder organische Träger enthalten, mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit Wasser, gegebenenfalls weiteren Tensiden und Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

11. Verfahren zur Herstellung von festen Vorcompounds nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Hydroxymischether der Formel (I) und Polymere, gegebenenfalls weitere Tenside sowie gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe auf anorganische oder organische Träger aufbringt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine innige Vermischung von Hydroxymischethern, Polymeren, gegebenenfalls weiteren Tensiden und Hilfs- und Zusatzstoffe mit Trägern herstellt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Oberfläche der Träger mit Hydroxymischethern, Polymeren und gegebenenfalls weiteren Tensiden und Hilfs- und Zusatzstoffe beschichtet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die festen Mittel durch Vermischen der Komponenten im Pflugschar-, Lödige- oder Eirichmischer herstellt.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die festen Mittel durch Sprühtrocknung, Wirbelschichtgranulierung, Pressaglomeration, Extrusion, Walzenkompaktierung, Pelettierung oder Tablettierung herstellt.

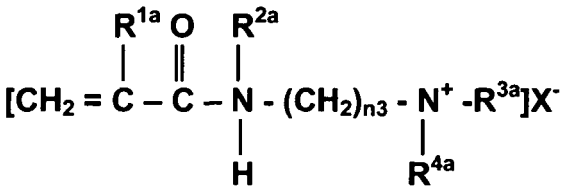
16. Verwendung der festen Vorcompounds nach Anspruch 1 bis 10 zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, dass** die festen Mittel in Mengen von 2 bis 80, vorzugsweise 7 bis 60 und

insbesondere 20 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Endzubereitungen - enthalten sind.

17. Verwendung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** man maschinelle Geschirrspülmittel herstellt.

Claims

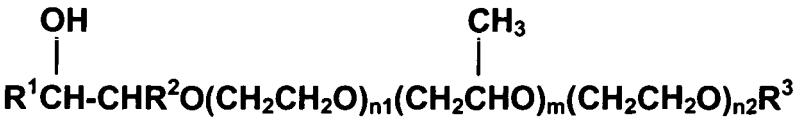
1. A solid starting compound for the production of laundry detergents, dishwashing detergents and cleaning compositions, **characterized in that** they contain hydroxy mixed ethers (a) and optionally other surfactants (a), cationic polymers (b) containing monomer units corresponding to formula (1a):



(Ia)

where n3 is a number of 2 to 4, R^{1a} is hydrogen or a methyl group and R^{2a}, R^{3a} and R^{4a} may be the same or different and represent hydrogen or a C_{1-4} alk(en)yl group and X^- is an anion from the group of halide anions or a monoalkyl anion of sulfuric acid semiester,
and optionally other auxiliaries and additives (c) typical of laundry detergents, dishwashing detergents and cleaning compositions and carriers (d) in a ratio of (a+b+c):(d) of 1:1 to 1:40.

2. A solid starting compound as claimed in claim 1, **characterized in that** the hydroxy mixed ethers correspond to formula (I):



(I)

in which R^1 is a linear or branched alkyl group containing 2 to 18 carbon atoms, R^2 is hydrogen or a linear or branched alkyl group containing 2 to 18 carbon atoms, R^3 is a linear or branched alkyl and/or alkenyl group containing 1 to 22 carbon atoms, n1 and n2 independently of one another are 0 or numbers of 1 to 60 and m is 0 or a number of 0.5 to 5, with the provisos that the total number of carbon atoms in the substituents R^1 and R^2 is at least 6 and the sum (n1+m+n2) is not 0.

3. A solid starting compound as claimed in claim 2, **characterized in that** the hydroxy mixed ethers correspond to formula (I) in which R^1 is a linear alkyl group containing 8 to 10 carbon atoms, R^2 is hydrogen, R^3 is a linear alkyl group containing 8 to 10 carbon atoms, n1 is 0, m is a number of 0.5 to 2 and n2 is a number of 20 to 40.

4. A solid starting compound as claimed in claim 2, **characterized in that** the hydroxy mixed ethers correspond to formula (I) in which R^1 is a linear alkyl group containing 8 to 10 carbon atoms, R^2 is hydrogen, R^3 is a branched alkyl group containing 8 to 10 carbon atoms, n1 and m are 0 and n2 is a number of 20 to 40.

5. A solid starting compound as claimed in claim 2, **characterized in that** the hydroxy mixed ethers correspond to formula (I) in which R^1 is a linear alkyl group containing 8 to 10 carbon atoms, R^2 is hydrogen, R^3 is a linear alkyl group containing 8 to 10 carbon atoms, n1 and m are 0 and n2 is a number of 40 to 60.

6. A solid starting compound as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** it contains polymers (b) selected from the group consisting of polymers or copolymers of monomers such as trialkylammonium alkyl (meth)acrylate or acrylamide, dialkyldiallyl diammonium salts, polymer analog reaction products of ethers or esters of polysaccharides containing ammonium side groups, guar, cellulose and starch derivatives, polyadducts of ethylene oxide with

ammonium groups, polyesters and polyamides containing quaternary side groups.

7. A solid starting compound as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** hydroxy mixed ethers and polymers are present in a ratio of 0.1:1 to 1,000:1, preferably 1:1 to 100:1 and more particularly 5:1 to 50:1.

8. A solid starting compound as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that** it contains inorganic or organic carriers selected from the group consisting of zeolites, alkali metal sulfates, alkali metal phosphates, alkali metal carbonates, alkali metal hydrogen carbonates, alkali metal silicates, alkali metal citrates, polysaccharides and derivatives thereof, such as celluloses, carboxymethyl celluloses, cyclodextrins, starches, starch degradation products and polyacrylates and mixtures thereof.

9. A solid starting compound as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** they have a residual moisture content of at most 25% by weight and preferably at most 10% by weight.

10. A solid starting compound as claimed in at least one of claims 1 to 9, **characterized in that** it contains 6 to 75% by weight and preferably 10 to 40% by weight of nonionic surfactants and 25 to 94% by weight and preferably 50 to 80% by weight of inorganic or organic carriers, with the proviso that the quantities mentioned add up to 100% by weight, optionally with water and optionally other surfactants and auxiliaries/additives.

11. A process for the production of the solid starting compound claimed in claim 1, **characterized in that** hydroxy mixed ethers of formula (I) and polymers, optionally other surfactants and optionally other auxiliaries and additives are applied to inorganic or organic carriers.

12. A process as claimed in claim 11, **characterized in that** an intimate mixture of hydroxy mixed ethers, polymers, optionally other surfactants and auxiliaries/additives with carriers is prepared.

13. A process as claimed in claim 12, **characterized in that** the surface of the carriers is coated with hydroxy mixed ethers, polymers and optionally other surfactants and auxiliaries/additives.

14. A process as claimed in any of claims 11 to 13, **characterized in that** the solid compounds are produced by mixing the components in ploughshare, Lödige or Eirich mixers.

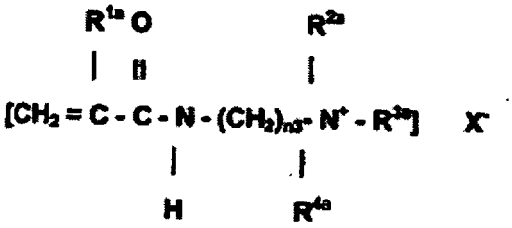
15. A process as claimed in at least one of claims 11 to 14, **characterized in that** the solid compounds are prepared by spray drying, fluidized bed granulation, press agglomeration, extrusion, roll compacting, pelleting or tabletting.

16. The use of the solid starting compounds claimed in claims 1 to 10 for the production of laundry detergents, dishwashing detergents and cleaning compositions, **characterized in that** the solid compounds are present in quantities of 2 to 80, preferably 7 to 60 and more particularly 20 to 50% by weight, based on the final preparations.

17. The use claimed in claim 16, **characterized in that** dishwasher detergents are produced.

Revendications

1. Composé de base solide pour la fabrication de produits de lavage, de rinçage et de nettoyage,
caractérisé en ce qu'
il contient des hydroxyéthers mixtes (a) et, le cas échéant, d'autres tensioactifs (a), des polymères cationiques (b) qui renferment des unités monomères de formule (Ia)



(Ia)

dans laquelle n3 est un nombre compris entre 2 et 4, R^{1a} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^{2a}, R^{3a} et R^{4a} peuvent être identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle (alcényle) en C_{1-4}, et X représente un anion du groupe des anions halogénures ou un anion de monoalkyle des semi-esters de l'acide sulfurique,
ainsi que, le cas échéant, d'autres excipients et additifs (c) typiques des agents de lavage, de rinçage et de nettoyage, et des supports (d), dans un rapport (a+b+c):(d) de 1:1 à 1:40.

2. Composé de base solide selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
les hydroxyéthers mixtes répondent à la formule (I)

$$R^1CH(OH)-CHR^2O(CH_2CH_2O)_{n1}(CH_2CH(CH_3)O)_m(CH_2CH_2O)_{n2}R^3 \qquad (I)$$

dans laquelle R^1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 18 atomes de carbone, R^2 un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 18 atomes de carbone, R^3 un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 22 atomes de carbone, n1 et n2 indépendamment l'un de l'autre sont égaux à 0 ou représentent des nombres de 1 à 60, et m est égal à 0 ou représente des nombres de 0,5 à 5, étant précisé que la somme des atomes de carbone dans les radicaux R^1 et R^2 est au moins égale à 6 et que la somme (n1+m+n2) est différente de O.

3. Composé de base solide selon la revendication 2,
caractérisé en ce que
les hydroxyéthers mixtes répondent à la formule (I) dans laquelle R^1 représente un radical alkyle linéaire comportant de 8 à 10 atomes de carbone, R^2 un atome d'hydrogène, R^3 un radical alkyle linéaire comportant de 8 à 10 atomes de carbone, n1 est égal à 0, m représente des nombres de 0,5 à 2, et n2 des nombres de 20 à 40.

4. Composé de base solide selon la revendication 2,
caractérisé en ce que
les hydroxyéthers mixtes répondent à la formule (I) dans laquelle R^1 représente un radical alkyle linéaire comportant de 8 à 10 atomes de carbone, R^2 un atome d'hydrogène, R^3 un radical alkyle ramifié comportant de 8 à 10 atomes de carbone, n1 et m sont égaux à 0, et n2 représente des nombres de 20 à 40.

5. Composé de base solide selon la revendication 2,
caractérisé en ce que
les hydroxyéthers mixtes répondent à la formule (I) dans laquelle R^1 représente un radical alkyle linéaire comportant de 8 à 10 atomes de carbone, R^2 un atome d'hydrogène, R^3 un radical alkyle linéaire comportant de 8 à 10 atomes de carbone, n1 et m sont égaux à 0, et n2 représente des nombres de 40 à 60.

6. Composé de base solide selon l'une des revendications 1 à 4,
caractérisé en ce qu'
il contient des polymères (b) choisis dans le groupe constitué de polymérisats de copolymères, monomères comme les alkyl (méth)acrylate de trialkylammonium, ou l'acrylamide, les sels de dialkyldiallylammonium, les produits, de réaction d'éthers ou d'esters de polysaccharides avec des groupes latéraux ammonium, analogues à des polymères, les dérivés de guar, de cellulose et d'amidon, les produits de polyaddition d'oxyde d'éthylène avec des groupes ammonium, les polyesters et les polyamides comportant des groupes latéraux quaternaires.

7. Composé de base solide selon l'une des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce que
les hydroxyéthers mixtes et les polymères sont présents dans un rapport de 0,1:1 à 1000:1, de préférence de 1:1 à 100:1, en particulier de 5:1 à 50:1.

8. Composé de base solide selon l'une des revendications 1 à 7,
caractérisé en ce qu'

il contient des supports inorganiques ou organiques choisis dans le groupe formé de zéolithes, de sulfates alcalins, de phosphates alcalins, de carbonates alcalins, d'hydrogénocarbonates alcalins, de silicates alcalins, de citrates alcalins, de polysaccharides et de leurs dérivés comme les celluloses, les carboxyméthylcelluloses, les cyclodextrines, les amidons, les produits de la décomposition de l'amidon et les polyacrylates, ainsi que des mélanges de ces substances.

9. Composé de base solide selon l'une des revendications 1 à 8,
caractérisé en ce qu'
il présente une humidité résiduelle d'au maximum 25 % en poids, de préférence d'au maximum 10 % en poids.

10. Composé de base solide selon l'une des revendications 1 à 9,
caractérisé en ce qu'
il contient de 6 à 75 % en poids, de préférence de 10 à 40 % en poids de tensioactifs non ioniques et de 25 à 94 % en poids, de préférence de 50 à 80 % en poids de supports inorganiques ou organiques, étant précisé que les quantités indiquées se complètent le cas échéant avec de l'eau, le cas échéant avec d'autres tensioactifs, excipients et additifs pour donner 100 % en poids.

11. Procédé de préparation de composés de bases solides selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'
on applique des hydroxyéthers mixtes de formule (I) et des polymères, le cas échéant d'autres tensioactifs ainsi que, le cas échéant, d'autres excipients et additifs, sur des supports inorganiques ou organiques.

12. Procédé selon la revendication 11,
caractérisé en ce qu'
on prépare un mélange intime d'hydroxyéthers mixtes, de polymères, le cas échéant d'autres tensioactifs, d'excipients et d'additifs avec des supports.

13. Procédé selon la revendication 12,
caractérisé en ce qu'
on recouvre la surface des supports avec des hydroxyéthers mixtes, des polymères et, le cas échéant, d'autres tensioactifs, excipients et additifs.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13,
caractérisé en ce qu'
on prépare des produits solides en mélangeant les composants dans un mélangeur à socs, Lôdige ou Eirich.

15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14,
caractérisé en ce qu'
on prépare les produits solides par séchage par pulvérisation, granulation sur lit fluidisé, agglomération par pressage, extrusion, compactage sur rouleaux, pelletisation ou pastillage.

16. Utilisation des composés de base solides selon les revendications 1 à 10, pour fabriquer des produits de lavage, de rinçage et de nettoyage,
caractérisé en ce qu'
ils contiennent les produits solides en quantité de 2 à 80, de préférence de 7 à 60 et, en particulier, de 20 à 50 % en poids par rapport aux préparations finales.

17. Utilisation selon la revendication 16,
caractérisée en ce qu'
on prépare des produits de lavage pour lave vaisselle.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19738866 A1, Cognis **[0005]**
- DE 19962885 A1 **[0006]**
- WO 0027903 A1 **[0006]**
- WO 0179401 A1 **[0006]**
- WO 0042152 A1 **[0006]**
- US 5967157 A1 **[0006]**
- EP 0693049 B1 **[0011]**
- WO 9422800 A, Olin **[0011]**
- FR 2252840 A **[0017]**
- EP 0164514 A1 **[0027]**
- WO 9108171 A **[0027]**
- DE 2334899 A1 **[0027]**
- EP 0026529 A1 **[0027] [0027]**
- DE 3526405 A1 **[0027]**
- US 3966629 A **[0027]**
- US 4062647 A **[0027]**
- EP 0028432 A1 **[0027]**
- DE 4400024 A1 **[0027]**
- EP 0301298 A1 **[0033]**
- WO 90103977 A **[0033]**
- GB 9419091 A1 **[0038]**
- EP 0232202 A1 **[0038]**
- EP 0427349 A1 **[0038]**
- EP 0472042 A1 **[0038]**
- EP 0542496 A1 **[0038]**
- WO 9218542 A **[0038]**
- WO 9308251 A **[0038]**
- WO 9316110 A **[0038]**
- WO 9428030 A **[0038]**
- WO 9507303 A **[0038]**
- WO 9512619 A **[0038]**
- WO 9520608 A **[0038]**
- DE 19600018 A1 **[0038]**
- US 4524009 A **[0038]**
- US 4639325 A **[0038]**
- EP 0150930 A1 **[0038]**
- JP 93339896 A **[0038]**
- WO 9520029 A **[0038]**
- DE 4300772 A1 **[0039]**
- DE 4221381 C2 **[0039]**
- DE 4303320 A1 **[0039]**
- DE 4417734 A1 **[0039]**
- EP 0280223 A1 **[0040]**
- DE 19616693 A1 **[0042]**
- DE 19616767 A1 **[0042]**
- EP 0525239 A1 **[0042]**
- WO 9427970 A **[0042]**
- WO 9428102 A **[0042]**
- WO 9428103 A **[0042]**
- WO 9500626 A **[0042]**
- WO 9514759 A **[0042]**
- WO 9517498 A **[0042]**
- DE 19616769 A1 **[0042]**
- DE 19616770 **[0042]**
- WO 9514075 A **[0042]**
- DE 4443177 A1 **[0042]**
- EP 0446982 B1 **[0042]**
- EP 0453003 B1 **[0042]**
- DE 19529905 A1 **[0042]**
- DE 19620267 A1 **[0042]**
- DE 19536082 A1 **[0042]**
- DE 19605688 A1 **[0042]**
- DE 19620411 A1 **[0042]**
- DE 4416438 A1 **[0042]**
- EP 0272030 A1 **[0042]**
- EP 0693550 A1 **[0042]**
- EP 0392592 A1 **[0042]**
- EP 0443651 B1 **[0042]**
- EP 0458397 A1 **[0042]**
- EP 0458398 A1 **[0042]**
- EP 0549271 A1 **[0042]**
- EP 0549272 A1 **[0042]**
- EP 0544490 A1 **[0042]**
- EP 0544519 A1 **[0042]**
- DE 19613103 A1 **[0042]**
- WO 9527775 A **[0042]**
- EP 0309931 A1 **[0048]**
- DE 2553900 **[0053]**
- EP 0496510 A1 **[0056]**
- WO 9840462 A, Rettenmaier **[0057]**
- WO 9855583 A **[0057]**
- WO 9855590 A, Unilever **[0057]**
- WO 9840463 A **[0057]**
- DE 19709991 **[0057]**
- DE 19710254, Henkel **[0057]**
- DE 4030688 A1 **[0069]**
- DE 4204035 A1 **[0069]**
- DE 4204090 A1 **[0069]**
- DE 4206050 A1 **[0069]**
- DE 4206521 A1 **[0069]**
- DE 4206495 A1 **[0069]**
- DE 4208773 A1 **[0069]**
- DE 4209432 A1 **[0069]**
- DE 4234376 A1 **[0069]**
- WO 9302176 A **[0075] [0077]**
- EP 0486592 B1 **[0077]**
- WO 9409111 A **[0077]**
- WO 9812299 A **[0077]**

- DE 3816842 A1 **[0079]**
- DE 19524287 A1 **[0081] [0081]**
- DE 19547457 A1 **[0081] [0081]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Cosm.Toil,* 1993, vol. 108, 95 **[0019]**
- *The Analyst,* 1962, vol. 87, 420 **[0048]**
- *J.Pharm.Sci,* 1972, vol. 61 **[0057]**
- Römpp Chemilexikon. vol. 6, 4440 **[0057]**
- Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie. 1987, 182-184 **[0057]**